



FACULTAD DE QUÍMICA
GRADO EN QUÍMICA

Trabajo de Fin de Grado

EFFECTO DE LA INTERACCIÓN HIDROFÓBICA SOBRE EL
ORDENAMIENTO ESPACIAL DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA
EN FASE LÍQUIDA

Autor:

Manuel Suárez Rodríguez

Tutor:

José Francisco Rivadulla Fernández

Departamento de Química Física

Co-Tutor:

María del Carmen Giménez López

Departamento de Química Inorgánica

2019-2020

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

El presente trabajo ha sido realizado en:

Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares
(CiQUS)

C/ Jenaro de la Fuente s/n

Campus Vida

Universidad de Santiago de Compostela

15782 Santiago de Compostela, España

email: ciqus@usc.es

Teléfono: +34 881 815 701

Fax: +34 881 815 704

Bajo la tutorización de:

José Francisco Rivadulla Fernández

Departamento de Química Física

María del Carmen Giménez López

Departamento de Química Inorgánica

D. José Francisco Rivadulla Fernández y Dña. María del Carmen Giménez López autorizan al alumno Manuel Suárez Rodríguez a la presentación de la memoria adjunta, titulada “*Efecto de la interacción hidrofóbica sobre el ordenamiento espacial de las moléculas de agua en fase líquida*”, la cual ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares de la Universidad de Santiago de Compostela.

Y, para que así conste, firmamos el presente informe en Santiago de Compostela a 09 de Julio de 2020.

Fdo. José Francisco Rivadulla Fernández

Fdo. María del Carmen Giménez López

Índice

Resumen	7
1. Introducción	9
1.1. El agua y el enlace de hidrógeno	9
1.2. Propiedades anómalas	12
1.3. Solvatación y efecto hidrofóbico	15
2. Objetivos y plan de trabajo	18
2.1. Estudio de la formación y estabilidad de estructuras supramoleculares tipo clatrato	18
2.2. Estudio de la hidratación de alcoholes de cadena corta	18
2.3. Estudio de las propiedades del agua superenfriada	18
3. Técnicas experimentales	19
3.1. Conductividad térmica	19
3.1.1. Método 3ω	19
3.1.2. Preparación de las líneas metálicas (calentador/sensor)	22
3.1.3. Circuito electrónico	24
3.2. Densidad y velocidad del sonido	25
3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	27
3.4. Espectroscopía IR	28
4. Resultados	29
4.1. Bromuro de tetrabutilfosfonio (TtBPBr) en agua	29
4.1.1. Caracterización termodinámica de las disoluciones	29
4.1.2. Calor específico a presión constante, c_p	31
4.1.3. Coeficiente de compresibilidad isoentrópico, K_S	31
4.1.4. Conductividad y difusividad térmica	33
4.1.5. Estudio de espectroscopia infrarroja, IR	34
4.2. Hidratación de alcoholes de cadena corta	38
4.2.1. Conductividad térmica, κ	38
4.2.2. Entalpía de fusión del hielo, ΔH	39
4.2.3. Coeficiente de compresibilidad isoentrópico, K_S	40
4.3. Estudio de las propiedades del agua superenfriada	43
5. Conclusiones	45
Bibliografía	48

Resumen

El agua es un medio líquido fundamental para el desarrollo de la vida, pero a pesar de su importancia, el conocimiento de sus propiedades está muy lejos de ser absoluto. En el presente trabajo, estudiaremos el efecto de diferentes solutos en el ordenamiento espacial de las moléculas de agua, lo que nos permitirá obtener información sobre las propiedades únicas de este medio.

Comenzaremos analizando las características de la disolución acuosa del bromuro de tetrabutilfosfonio (TtBPBr). Este sistema, en condiciones de muy alta presión, da lugar a la formación de clatratos, lo que puede indicar la preexistencia de una estructura supramolecular en disolución.

Posteriormente, estudiaremos la hidratación de alcoholes de cadena corta (etanol, 1-propanol, 2-propanol). Este proceso de solvatación de moléculas orgánicas, puede estar íntimamente relacionado con procesos de reconocimiento biomolecular, plegamiento de proteínas, etc. Por lo que su comprensión puede darnos cierta información sobre estos complejos mecanismos de los sistemas biológicos.

Finalmente, trataremos de analizar las propiedades del agua líquida superenfriada. Para poder llevar esto a cabo, es necesario evitar la formación de centros de cristalización, esto se consigue con la adición de nitrato de etilamonio (EAN) y metanosulfonato de trietilamonio (TEAMS) en relación molar 9:1. Estas sales, sin alterar prácticamente las propiedades del medio, permiten superenfriar el agua hasta temperaturas inferiores a 140 K, ofreciendo la posibilidad de conocer posibles anomalías a estas temperaturas.

Resumo

A auga é un medio fundamental para o desenvolvemento da vida, pero a pesar da súa importancia, o coñecemento das súas propiedades está moi lonxe de ser absoluto. No presente traballo, estudiaremos o efecto de diferentes solutos no ordenamento espacial das moléculas de auga, o que nos permitirá obter información sobre as propiedades únicas de este medio.

Comezaremos analizando as características da disolución acuosa do bromuro de tetrabutilfosfonio (TtBPBr). Este sistema, en condicións de moi alta presión, da lugar á formación de clatratos, o que pode indicar a preexistencia dunha estrutura supramolecular en disolución.

Posteriormente, estudiaremos a hidratación de alcois de cadea corta (etanol, 1-propanol, 2-propanol). Este proceso de solvatación de moléculas orgánicas, pode estar intimamente relacionado con procesos de recoñecemento biomolecular, pregamento de proteínas, etc. Polo tanto, a súa comprensión pode ofrecernos certa información sobre estes complexos mecanismos dos sistemas biolóxicos.

Finalmente, trataremos de analizar as propiedades da auga líquida superenfriada. Para poder cumprir con este cometido, é necesario evitar a formación de centros de cristalización, isto conséguese coa adición de nitrato de etilamonio (EAN) e metanosulfonato de trietilamonio (TEAMS) en relación molar 9:1. Estas sales, sen alterar prácticamente as propiedades do medio, permiten superenfriar a auga ata temperaturas inferiores aos 140 K, ofrecendo a posibilidade de coñecer posibles anomalías a estas temperaturas.

Abstract

Water is a fundamental liquid medium for the development of life, but despite its importance, the knowledge about its properties is far to be absolute. In this project, we will study the effect of different solutes on the spatial arrangement of water molecules, which will allow us to obtain information about the unique properties of this medium.

We will start by analysing the aqueous solution of tetrabutyl phosphoniumbromide (TtBPBr). This system, under high-pressure conditions, leads to the formation of clathrate hydrates, an aspect which may indicate the existence of a supramolecular structure in solution.

Then, we will study the hydration of short-chain alcohols (ethanol, 1-propanol, 2-propanol). This process of solvation of organic molecules may be involved in biomolecular recognition, protein folding, etc. Due to this fact, their understanding may give us certain information about these complex mechanisms of biological systems.

Finally, we will try to analyse the properties of supercooled water. In order to achieve this, it is necessary to avoid the formation of crystallization centers. The solution which we have taken consists in the addition of ethylammonium nitrate (EAN) and triethylammonium methanesulfonate (TEAMS) in molar ratio 9:1. These salts, without inducing important changes in the thermodynamics properties, offer the possibility to supercool water under 140 K, providing a way to study liquid water at low temperatures.

1. Introducción

1.1. El agua y el enlace de hidrógeno

Podríamos pensar que en una realidad en la que el conocimiento científico avanza cada vez más, donde se tratan de comprender los fenómenos que subyacen bajo la estructura subatómica de la materia o donde se trata de esclarecer cuál fue el origen mismo del universo, la comprensión sobre lo que podemos denominar química de lo cotidiano, refiriéndome con ello al conocimiento de los fenómenos, sucesos o sustancias del día a día, está más que alcanzado.

Pero nada más lejos de la realidad; existen infinidad de incógnitas que resolver, y muchas de ellas en la que es la sustancia más elemental para la vida: el agua. El agua líquida tiene unas propiedades extraordinarias que la hacen distinta a cualquier otro líquido. La razón de que el agua tenga este comportamiento anómalo es la capacidad de formar enlaces de hidrógeno.

Los enlaces de hidrógeno tienen lugar cuando un átomo de hidrógeno se encuentra entre dos átomos fuertemente electronegativos y los une, constituyendo la interacción intermolecular de mayor fortaleza. El enlace es normalmente denotado como: $X-H\cdots Y$, siendo X e Y nitrógeno, oxígeno o flúor. La descripción más elemental de la formación de un enlace de hidrógeno, es como el resultado de una interacción coulombiana, entre la carga parcialmente positiva de un protón unido a un átomo que le retira carga (X) y la carga parcialmente negativa de un par de electrones solitarios en el átomo Y.¹ Esta separación de cargas entre las distintas partes de la molécula, dota al enlace de hidrógeno de una gran direccionalidad, lo que provocará una ordenación espacial preferentemente tetraédrica (figura 1.1).

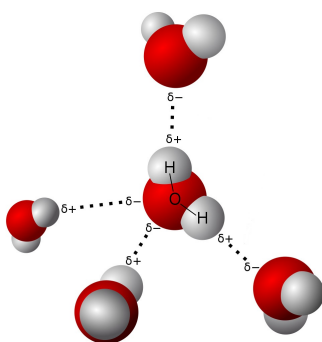


Figura 1.1: Representación de los enlaces de hidrógeno formados por una molécula de agua. Fuente: M. Chaplin, 2020.²

Otra consecuencia de esta asimetría en la distribución de carga es la aparición de un momento dipolar, lo que dota a la molécula de actividad en espectroscopia IR. Además, en fase líquida, como consecuencia de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, aparece un modo de vibración que está asociado a la rotación relativa entre dos moléculas unidas por uno de estos enlaces, dando lugar a las llamadas “libration bands”. En la figura 1.2 se muestran los modos de vibración presentes en el agua líquida.

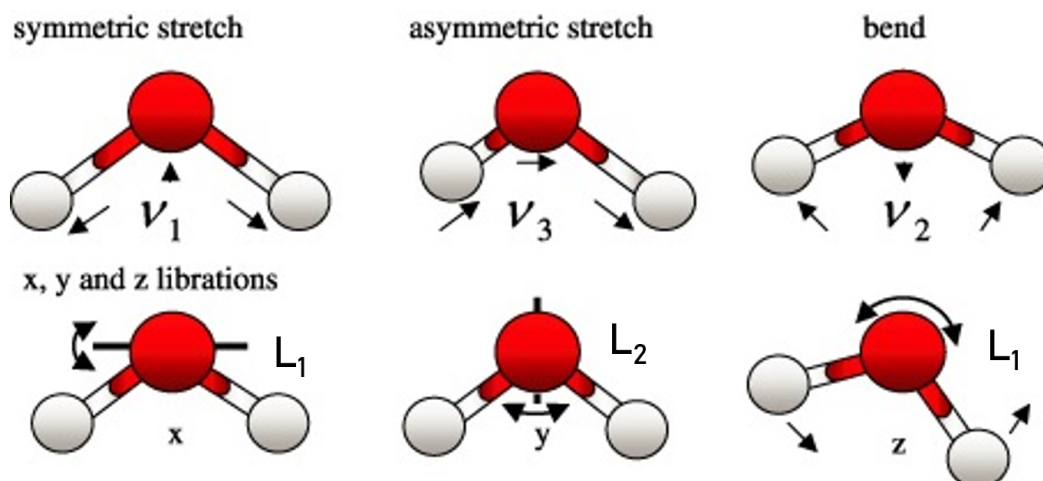


Figura 1.2: Representación de los principales modos vibraciones en el agua líquida. Fuente: M. Chaplin, 2020.²

Como podemos apreciar, la existencia de los modos libration hace que tengamos más modos de vibración (6) que los que corresponden a una molécula del grupo de simetría C_{2v} (3).

El modo de stretching se corresponde con cambios en la distancia de enlace entre dos átomos respecto a la posición de equilibrio. En moléculas con más de dos átomos, existen dos tipos de vibraciones de estiramiento: el simétrico, donde dos enlaces se contraen y se estiran al mismo tiempo, y el asimétrico, en el cual cuando un enlace se estira el otro se contrae. El modo de bending se refiere a la flexión del ángulo entre dos enlaces de un mismo átomo. Finalmente, tenemos los modos que dan lugar a las libration bands y que son consecuencia de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, como se comentó anteriormente. Si consideremos que la dirección del enlace intermolecular se corresponde con el eje y , tenemos por un lado la libration (L_2) que se debe a un movimiento de rotación sobre este eje, y por otro, los movimientos de rotación sobre los ejes x y z , modos que se encuentran degenerados dando lugar a una sola banda (L_1).

Los enlaces de hidrógeno debilitan los modos intramoleculares de stretching ($\nu_1 = 3277 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3490 \text{ cm}^{-1}$) y refuerzan el modo bending y las libration bands ($\nu_2 = 1645 \text{ cm}^{-1}$, $L_1 = 396 \text{ cm}^{-1}$, $L_2 = 686 \text{ cm}^{-1}$). De esta forma, a partir del estudio de los distintos modos, se puede extraer información de los cambios estructurales que se producen en el sistema. Las líneas espectrales son amplias y los modos aparecen acoplados, teniendo una superposición de muchos de los picos de absorción. Por esta razón, es habitual utilizar técnicas indirectas que permitan estudiar algunos de los modos por separado.

Una molécula de agua puede entonces participar en la formación de entre cero y cuatro enlaces de hidrógeno, siendo la formación de estos cuatro enlaces los que dotan al agua de la estructura tetraédrica característica del hielo. Las funciones de distribución radial que nos ofrecen información sobre estas estructuras pueden obtenerse a partir de experimentos de difracción de rayos X y difracción de neutrones (figura 1.3).

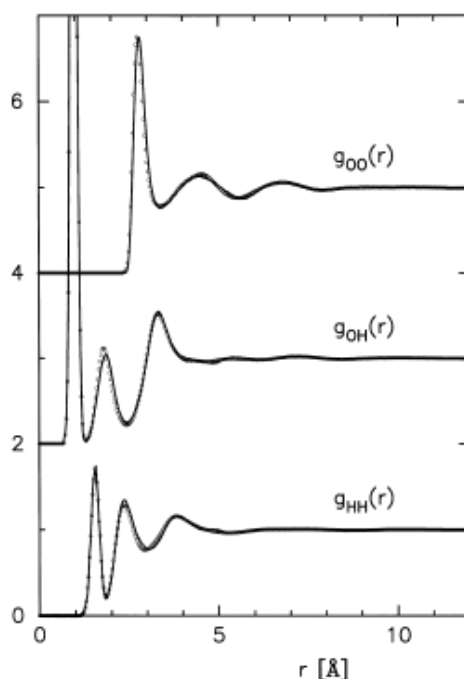


Figura 1.3: Funciones de distribución radial para H-H, O-H y O-O en el agua líquida a 298 K y 1 bar. Fuente: A. Soper, Chemical Physics, 2000.³

Un aspecto muy importante a tener en cuenta es que los enlaces de hidrógeno son cooperativos, es decir, una pequeña modificación en uno de los enlaces se transmite rápidamente a un gran número de moléculas de agua.^{4,5} La importancia de este fenómeno en los medios biológicos se discutirá en la sección 1.3.

En el siguiente apartado se van a describir una serie de propiedades anómalas que caracterizan al agua y que son el resultado de su red de enlaces de hidrógeno. Establecer un modelo teórico que relacione las anomalías del agua, con las distintas peculiaridades del ordenamiento espacial de sus moléculas, es objeto de trabajo en la actualidad. Una de las teorías más respaldadas es la que defiende la existencia de dos “tipos” de agua en disolución: agua de alta densidad (HDL) y agua de baja densidad (LDL). Probar este modelo experimentalmente tiene una elevada complejidad ya que la transición entre ambos líquidos se encuentra eclipsada por la formación del hielo. En los últimos años se han desarrollado distintos sistemas que permiten evitar la formación de centros de cristalización y superenfriar el agua a temperaturas inferiores a 140 K. Woutersen et al.⁶ mediante la adición de N_2H_5TFA y enfriando a una velocidad de $20K \cdot min^{-1}$ han observado una transición de primer orden compatible con una transición líquido-líquido, en perfecto acuerdo con el modelo propuesto (figura 1.4). En nuestro trabajo, a través de la conductividad térmica, estudiaremos otro de estos sistemas con el objetivo de ofrecer nueva información sobre este fenómeno.

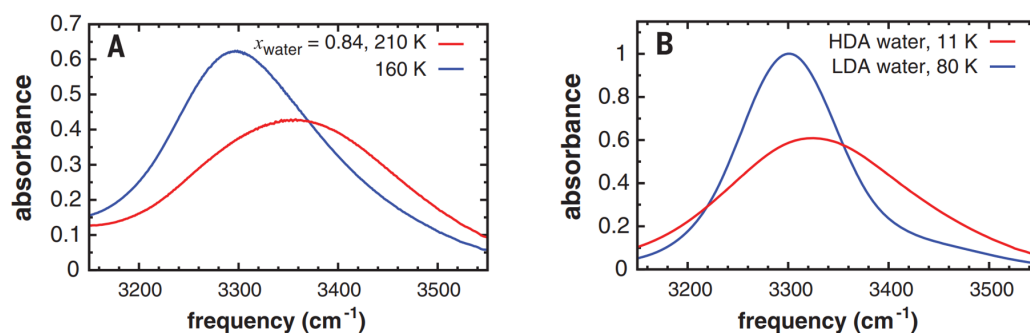


Figura 1.4: a) Espectro IR de la disolución formada por $(\text{N}_2\text{HD}_4/\text{N}_2\text{D}_5)\text{TFA}$ en $\text{HDO}/\text{D}_2\text{O}$ (fracción H/D $\approx 3\%$) con $x_{\text{agua}} = 0.84$, a $T = 160\text{ K}$ y $T = 210\text{ K}$. b) Espectro IR de agua HDA a 11 K y agua LDA a 22 K . Fuente: S. Woutersen et al., Science, 2018.⁶

1.2. Propiedades anómalas

Si hablamos de las anomalías del agua, la primera idea que se nos viene a la mente es la menor densidad de esta sustancia en estado sólido respecto a en estado líquido: el hielo en agua líquida flota. Esta propiedad que tienen un reducido número de sustancias es debida a que en lugar de formarse una estructura sólida con un empaquetamiento compacto, el hielo forma la ya mencionada estructura tetraédrica (figura 1.1). Esta estructura mantiene los átomos a una cierta distancia entre sí, de ahí la menor densidad. Además, cuando el hielo se funde, parte de estos enlaces de hidrógeno se rompen pasando a una mayor compactación a diferencia de lo que ocurre en la mayor parte de las sustancias.

Centrándonos en lo que ocurre en la fase líquida, las sustancias por lo general presentan una disminución de la densidad a medida que aumenta la temperatura. Esto es debido a que la energía térmica de la que están dotadas las moléculas es mayor, y por lo tanto, tienen mayor capacidad de separarse unas de otras. Para el agua líquida, esto es cierto excepto que nos encontremos a una temperatura inferior a 4 °C , ya que en este punto existe un máximo en la densidad. Cabe mencionar que la disminución en la densidad de 4 °C a 0 °C es únicamente del 1% , pero indica la preformación de la estructura del hielo (figura 1.5).

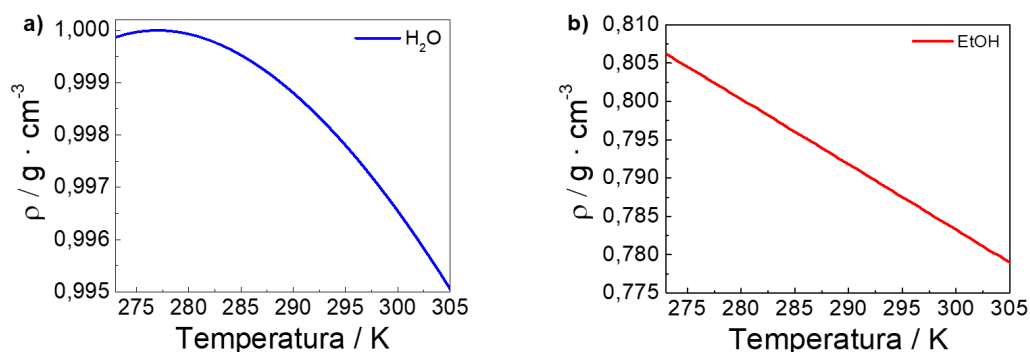


Figura 1.5: Densidad del agua a) y etanol b) en función de la temperatura. Fuentes: a) G. Kell, Journal of Chemical and Engineering data, 1967;⁷ b) J.A. Dean, McGraw-Hill New York, 1992.⁸

Esta anomalía volumétrica también se ve reflejada en el diagrama de fases p-T de la figura 1.6, donde la pendiente de la línea de coexistencia sólido-líquido es negativa. Esto implica que si aplicamos presión al hielo favorecemos a que este se vuelva líquido a diferencia de lo que ocurre en la mayor parte de las sustancias, donde es la aplicación de presión sobre la fase líquida la que favorece la solidificación.

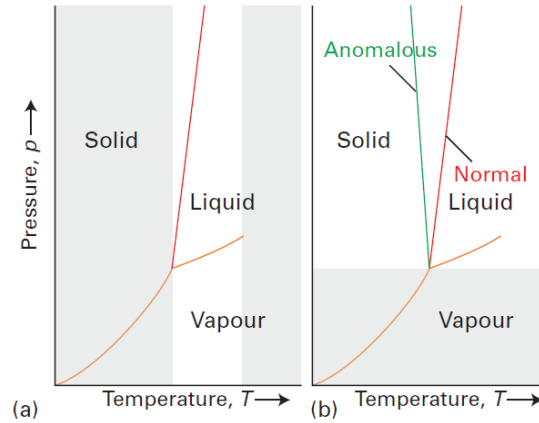


Figura 1.6: Diagrama de fases comparativo entre el comportamiento general(a) y anómalo(b). Fuente: P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, Oxford university press, 2018.⁹

Otro estudio que refuerza la idea de la existencia de una estructura abierta es el del coeficiente de compresibilidad isoentrópico:

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (1.1)$$

Este coeficiente nos indica cuánto varía el volumen de un material, a entropía constante, en función de la presión aplicada. En la inmensa mayoría de los casos, el coeficiente de compresibilidad aumenta con la temperatura, esto se debe a que la agitación térmica provoca que las moléculas estén más alejadas unas de otras por lo que implica menos esfuerzo disminuir estas distancias. No obstante, el agua presenta un mínimo en torno a 335 K (figura 1.7). Esta anomalía vuelve a indicar la existencia de una estructura abierta que se destruye a medida que aumenta la temperatura, provocando que las moléculas de agua puedan acercarse más en lugar de alejarse.

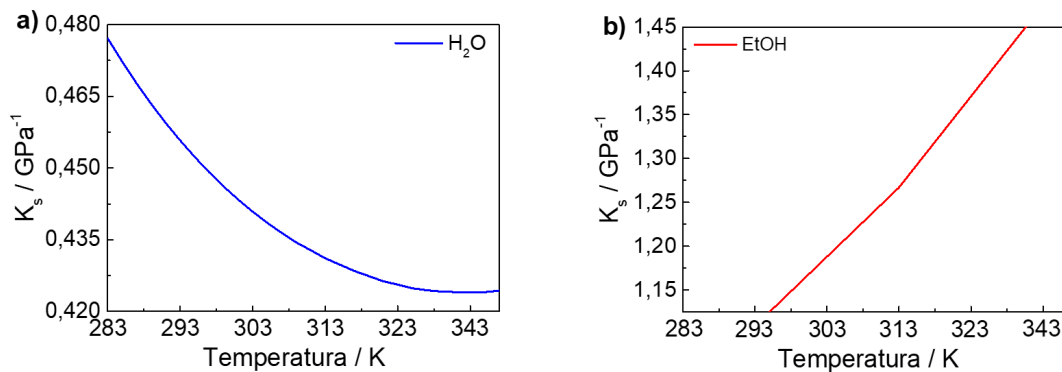


Figura 1.7: Coeficiente de compresibilidad del agua (a) y etanol (b) en función de T.

El número de vecinos más próximos a cada molécula de agua se encuentra entorno a cuatro para un amplio intervalo de temperaturas (4 °C a 200 °C) lo que no hace más que reafirmar la importancia de los enlaces de hidrógeno en la definición estructural del agua líquida. Estos enlaces de hidrógeno también hacen que el agua presente mayor cohesión que la que correspondería a moléculas de su tamaño.¹ Si, por ejemplo, hacemos una comparación con el Ar, para este elemento el número de vecinos más próximos a bajas temperaturas se encuentra cercano a 12 y a medida que aumentamos la temperatura este número decrece fuertemente. Esto está en perfecto acuerdo con lo descrito por un modelo de esferas duras en el que las fuerzas de Van der Waals son las responsables de las interacciones existentes.

Otra gran diferencia entre estas sustancias es la entropía de vaporización, la cual nos indica cuanto más ordenada es la fase líquida respecto a la gaseosa, siendo en torno a un 140 % mayor para el caso del agua, constituyendo otro indicativo de que en la vaporización del agua existe una mayor pérdida de energía asociada a su disposición anisotrópica.¹⁰

Siguiendo con las propiedades que hacen al agua un fluido tan característico, tenemos altos puntos de fusión y ebullición, así como una alta tensión superficial.¹¹ El motivo de estos valores es el mismo que el comentado anteriormente, los enlaces de hidrógeno, pero en este caso, no tanto su direccionalidad si no su fortaleza, mucho mayor que la de las interacciones características de otros líquidos usuales. Esta alta oposición a la ruptura hace que sea necesaria una gran energía térmica o un gran esfuerzo mecánico para provocarla, de ahí estos altos valores.

Por otra lado, el calor específico nos indica cuanta energía es necesario suministrar al sistema para variar su temperatura:

$$C_{v,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v,p} \quad (1.2)$$

El agua presenta el valor más alto entre todos los líquidos, exceptuando el amoníaco. Los valores de la C_v y C_p son respectivamente $4,1375 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y $4,1819 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 298 K,¹² notablemente superiores a los observados por ejemplo en el etanol ($2,178 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y $2,570 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). A medida que calentamos el agua, la energía térmica es absorbida en la torsión y ruptura de los enlaces de hidrógeno, por lo que no está disponible para aumentar la energía cinética y la temperatura de las moléculas. Este calor absorbido se libera al enfriarse, permitiendo que el agua actúe como un depósito de calor amortiguando así los cambios de temperatura. Esto es sumamente importante, ya que permite al agua de nuestros océanos almacenar grandes cantidades de energía moderando así el clima de la Tierra. Y esto no es todo, el alto contenido de agua en nuestro cuerpo nos permite controlar la temperatura corporal de manera más eficiente.

Finalmente, el agua presenta la conductividad térmica ($\kappa = \frac{\dot{q}}{\nabla T}$) más alta de entre todos los líquidos, exceptuando el Hg. Esto nos indica que como resultado de esta red de enlaces de hidrógeno, las moléculas de agua tienen una capacidad enorme de transferir energía a las moléculas adyacentes. Cabe recordar que el modo de transferencia de calor más efectivo en líquidos es el acoplamiento de modos vibracionales, a diferencia de lo que ocurre en estados gas, donde la difusión molecular es predominante. Además, para la mayor parte de los líquidos la conductividad térmica disminuye al aumentar la temperatura; por el

contrario, en el agua $\frac{d\kappa}{dT} > 0$ a temperaturas inferiores a ≈ 130 °C.¹³ El motivo de esta tendencia es que a medida que disminuye la temperatura, la energía que se transfiere se reduce, ya que esta se almacena en las fluctuaciones de los enlaces de hidrógeno cada vez más rígidos. Este fenómeno también tiene una gran importancia en el funcionamiento de nuestro cuerpo, ya que, si nuestras células producen un exceso de energía, esa energía térmica se transporta de forma más eficiente a temperaturas altas, reduciendo el efecto del calentamiento. En cambio, si la temperatura es baja, la energía se mantiene de forma más local disminuyendo el efecto del enfriamiento. En resumen, estas propiedades permiten a nuestro cuerpo estabilizar de forma óptima la temperatura.

1.3. Solvatación y efecto hidrofóbico

Es conocido que el agua es un gran disolvente de sustancias polares. El oxígeno atrae con mayor fuerza que los protones la carga eléctrica, creándose un momento dipolar. Este momento dipolar permite a las moléculas de agua orientarse en torno a los iones en disolución, ocurriendo lo que se conoce como proceso de solvatación.

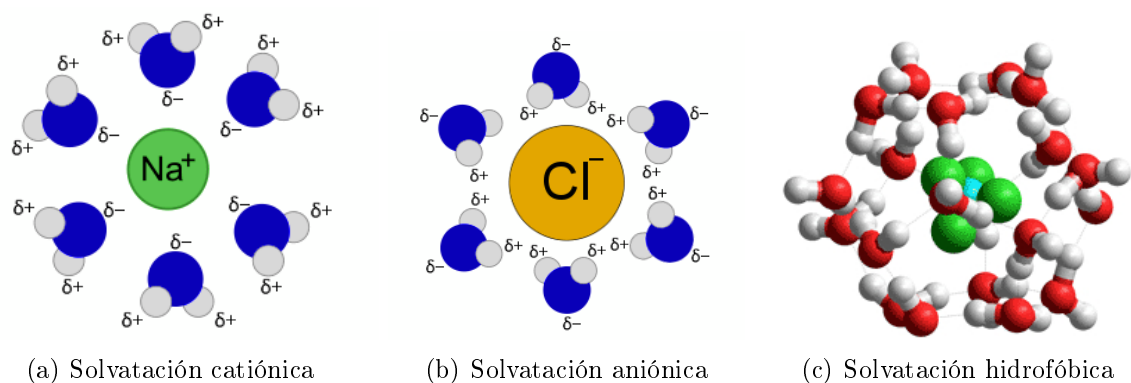


Figura 1.8: Representación de los distintos procesos de solvatación posibles por la disolución de: a) Na^+ , b) Cl^- y c) CH_4 . Se aprecia la distinta ordenación espacial de las moléculas de agua. Fuente: M. Chaplin, 2020.²

La solvatación permite, a través de la interacción electrostática, estabilizar estos iones. En el caso de los cationes (figura 1.8.a), el dipolo eléctrico apuntará en sentido contrario a como lo hará en el caso de los aniones (figura 1.8.b), produciéndose distinto ordenamiento espacial. Esto puede apreciarse a partir de las energías libres de solvatación.¹⁴ En el caso de iones con carga positiva, este valor de energía libre es más negativo debido a un mayor aumento de la entropía en el proceso de solvatación, indicando que este tipo de iones provocan un mayor aumento del desorden del sistema, y en consecuencia el proceso es más favorable. A partir de estos datos también se puede apreciar que esta solvatación se ve favorecida en iones con una mayor densidad de carga.

No obstante, esto solo es válido para el caso de iones o compuestos con alta polaridad, donde las fuerzas electrostáticas juegan un papel importante. Para el caso de moléculas hidrofóbicas (1.8.c) existe un proceso completamente distinto que explica por qué la disolución está dificultada.

Comencemos estudiando de cuantas formas posibles los dos átomos de hidrógeno de una molécula de agua pueden formar enlaces con sus moléculas vecinas. Si pensamos en una molécula de agua en el centro de un tetraedro y las cuatro moléculas vecinas en cada uno de los vértices, podemos observar en la figura 1.9.a como el número de posibilidades es 6.

Ahora, imaginemos que añadimos un soluto apolar a la disolución: las moléculas de agua que rodean esta especie ven alterada su estructura de enlaces de hidrógeno.^{15,16} Si volvemos al tetraedro del apartado anterior, esto se puede aproximar como la eliminación de uno de estos vértices. Como resultado de esto, tenemos que el número de posibilidades de formar enlaces de hidrógeno se reduce a 3 (figura 1.9.b).

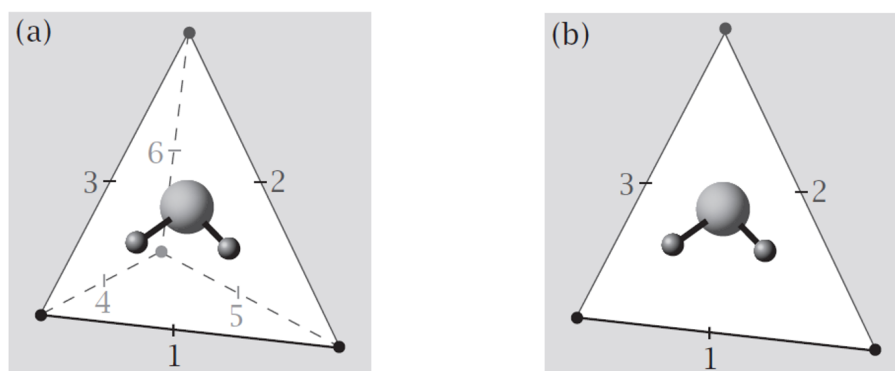


Figura 1.9: Representación del número de posibilidades de formar enlaces de hidrógeno en ausencia de una molécula apolar (a) y en presencia de esta (b). Fuente: K. Dill and S. Bromberg, Garland Science, 2012.¹⁰

Hemos visto como la presencia de un soluto apolar provoca en las moléculas de agua de la primera esfera de solvatación, una reducción a la mitad del número de configuraciones posibles. Esto se traduce en una disminución de la entropía del sistema, lo que provoca que este sea un proceso desfavorable: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Este factor entrópico es el que predomina a bajas concentraciones de soluto. No obstante, a concentraciones mayores este argumento de la ordenación espacial ya no es válido, ya que existe un exceso de soluto que no la permite, y por lo tanto, el motivo de la baja solubilidad debe ser otro.

A altas concentraciones de soluto y debido a la presencia de este, el agua no puede conservar su estructura de enlaces de hidrógeno, por lo que estos comienzan a romperse, implicando un gasto energético en el proceso de disolución, $\Delta H > 0$, lo que lo hace desfavorable.

En resumen, a bajas concentraciones tenemos una disminución de la entropía del sistema y a altas concentraciones un aumento de la entalpía, provocando que el proceso de disolución no esté favorecido. Esto es lo que se conoce como efecto hidrofóbico.

Como hemos visto en el apartado 1.1, los enlaces de hidrógeno son cooperativos, por lo que un pequeño cambio en la red de enlaces de hidrógeno se transmite a un gran número de moléculas de agua, dando lugar a un cambio en las propiedades macroscópicas del medio.

Se supone que esto tiene una importancia crucial en los medios biológicos, ya que la presencia de cantidades realmente pequeñas de un soluto pueden alterar las condiciones fisicoquímicas del medio. Estas variaciones son detectadas por los receptores celulares, constituyendo por tanto, un mecanismo de transferencia de información rápido y eficaz.¹⁷

El ordenamiento espacial entorno a moléculas apolares llevó a la idea de que el agua forma capas congeladas o icebergs microscópicos alrededor de estas moléculas de soluto. Esto es lo que se conoce como 'Iceberg Model'.¹⁵ Un caso particular de este fenómeno es la formación de clatratos. Los clatratos son sólidos cristalinos en los cuales el agua crea una estructura que puede encerrar en su interior pequeñas moléculas apolares. Estos sólidos, son creados bajo condiciones extremas de alta presión y baja temperatura, teniendo importantes aplicaciones en separación, almacenamiento y transporte de gases.^{18,19}

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1. Estudio de la formación y estabilidad de estructuras supra-moleculares tipo clatrato

Comenzaremos el proyecto, utilizando distintas técnicas experimentales para la caracterización del sistema formado por agua y bromuro de tetrabutilfosfonio (TtBPBr).

El sistema seleccionado, en condiciones de alta presión y baja temperatura, da lugar a la formación de clatratos en estado sólido.²⁰ Esto hace pensar que pueda existir en disolución una cierta ordenación espacial característica que trataremos de conocer.

2.2. Estudio de la hidratación de alcoholes de cadena corta

Como se ha comentado en la introducción de esta memoria, conocer en profundidad la red de enlaces de hidrógeno del agua tiene una importancia crucial para muchos procesos biológicos. En el presente trabajo, a través de distintas técnicas experimentales, trataremos de estudiar los efectos que produce en esta red, la disolución de alcoholes de cadena corta.

2.3. Estudio de las propiedades del agua superenfriada

Para finalizar, a partir de medidas de conductividad térmica, estudiaremos un sistema formado principalmente por agua 73,6 mol % con nitrato de etilamonio (EAN) y metanosulfonato de trietilamonio (TEAMS) en relación molar 9:1. Estas sales, sin alterar prácticamente las propiedades fisicoquímicas del agua,²¹ permiten evitar los centros de cristalización y a presión atmosférica, con una velocidad de enfriamiento de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, superenfriar el agua hasta temperaturas inferiores a 140 K, ofreciendo la posibilidad de conocer posibles anomalías a estas temperaturas.

3. Técnicas experimentales

3.1. Conductividad térmica

3.1.1. Método 3ω

Para las medidas de conductividad térmica se ha utilizado un equipo experimental desarrollado en el grupo de Química de la Materia Condensada (CmCLab) del CiQUS,²² y que está basado en el método 3ω diseñado inicialmente por David Cahill para medidas de conductividad térmica en sólidos.²³ En este método, se aplica una corriente AC de frecuencia ω sobre una línea metálica estrecha, depositada sobre la muestra de estudio (figura 3.1).

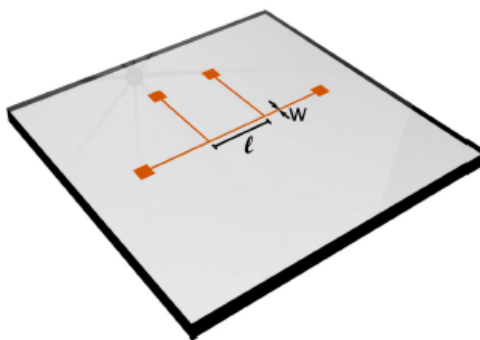


Figura 3.1: Montaje experimental para las medidas de conductividad térmica en sólidos. Una línea metálica de longitud l y ancho w , la cual funciona como calentador y sensor, se deposita sobre un sustrato sólido.

La distribución de temperaturas sobre el sólido debido al efecto Joule puede obtenerse resolviendo la ecuación del calor, la cual en coordenadas cilíndricas presenta la siguiente forma:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial z^2} \right] = \frac{q(t)}{\kappa} \quad (3.1)$$

donde α , κ y $q(t)$ son la difusividad térmica, la conductividad térmica y el calor disipado por unidad de volumen respectivamente. En el límite donde la línea metálica se considera infinitamente larga y estrecha ($l \gg r \gg w$), la propagación del calor puede considerarse con simetría axial, por lo tanto, la temperatura no presenta dependencia con θ y z :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial r^2} \right) = \frac{q(t)}{\kappa} \quad (3.2)$$

La solución de esta ecuación es proporcional a la función de Bessel modificada de orden cero:²⁴

$$\Delta T(r) = \frac{P}{\pi l \kappa} K_0 \left(\frac{r}{\delta} \right) \quad (3.3)$$

donde δ es la profundidad de penetración.

$$\delta = \sqrt{\frac{\alpha}{2i\omega}} \quad (3.4)$$

La función de Bessel en el límite $r \ll \delta$, puede aproximarse por:

$$K_0\left(\frac{r}{\delta}\right) \simeq -\ln\left(\frac{r}{2\delta}\right) - \gamma \quad (3.5)$$

donde $\gamma \simeq 0.5772$ es la constante de Euler-Mascheroni. Introduciendo esta aproximación en la ecuación (3.3) e incluyendo la definición de la profundidad de penetración (3.4), obtenemos:

$$\Delta T(r) \simeq \frac{P}{\pi l \kappa} \left[\ln(2) - \gamma + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\alpha}{r^2}\right) - \frac{1}{2} \ln(2\omega) - \frac{i\pi}{4} \right] \quad (3.6)$$

Esta ecuación es la solución para una línea infinitamente estrecha. No obstante, la solución para una línea de ancho finito debe calcularse como la convolución de infinitas líneas estrechas a lo largo del ancho real. La dependencia espacial de generación de calor puede ser expresada como una función rectangular normalizada:

$$f_2(x) = \frac{\text{rect}\left(\frac{x}{w}\right)}{w} \quad (3.7)$$

Para obtener la convolución de esta función y la ecuación (3.3), lo más adecuado es transformar ambas al espacio de Fourier, ya que la convolución de dos funciones es el producto de sus transformadas de Fourier.

Comenzamos con la transformada de Fourier de la ecuación (3.3) que queda de la forma:

$$\begin{aligned} f_1(k_x) &= \frac{P}{2\pi l \kappa} \int_0^\infty K_0\left(\frac{|x|}{\delta}\right) \cos(k_x x) dx = \frac{P}{2\pi l \kappa} \int_0^\infty \left[\int_0^\infty \frac{\cos\left(\frac{|x|t}{\delta}\right)}{\sqrt{t^2+1}} dt \right] \cos(k_x x) dx \Rightarrow \\ f_1(k_x) &= \frac{P}{2\pi l \kappa \sqrt{k_x^2 + \left(\frac{1}{\delta}\right)^2}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Continuamos con la de (3.7):

$$f_2(k_x) = \int_0^\infty \frac{\text{rect}\left(\frac{x}{w}\right)}{w} \cos(k_x x) dx = \frac{\sin\left(\frac{k_x w}{2}\right)}{\frac{k_x w}{2}} = \text{sinc}\left(\frac{k_x w}{2}\right) \quad (3.9)$$

Finalmente, la transformada inversa del producto de estas dos funciones será la solución buscada:

$$\Delta T(x) = \frac{P}{2\pi l \kappa} \int_0^\infty \frac{\text{sinc}\left(\frac{k_x w}{2}\right) \cos(k_x x)}{\sqrt{k_x^2 + \left(\frac{1}{\delta}\right)^2}} dk_x \quad (3.10)$$

Promediando esta función a lo largo del ancho de la línea, obtenemos el valor medio:

$$\Delta T = \frac{2}{w} \int_0^{w/2} \Delta T_{linea}(x) dx = \frac{P}{\pi l \kappa} \int_0^\infty \text{sinc}^2 \left(\frac{k_x w}{2} \right) \frac{1}{\sqrt{k_x^2 + (\frac{1}{\delta})^2}} dk_x \quad (3.11)$$

La integral de esta función no tiene solución analítica. No obstante, en el límite $\delta \gg w$, la función sinc puede aproximarse por 1, obteniendo así una integral resoluble. Si además por simplicidad, hacemos el cambio de variable $b = 2/w$, tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta T &\simeq \frac{P}{\pi l \kappa} \int_0^{1/b} \frac{1}{\sqrt{k_x^2 + (\frac{1}{\delta})^2}} dk_x = \frac{P}{\pi l \kappa} \ln \left[\sqrt{1 + (\frac{\delta}{b})^2} + \frac{\delta}{b} \right] \Rightarrow \\ \Delta T &\underset{\delta \gg b}{\simeq} \frac{P}{\pi l \kappa} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha}{b^2} \right) - \frac{1}{2} \ln(2\omega) + \ln(2) - \frac{i\pi}{4} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Como vemos, la única diferencia entre esta solución y la correspondiente a una línea infinitamente estrecha es la constante de Euler-Macheroni. Por lo tanto, podemos expresar la solución en función de una constante (η), que será característica del material utilizado:

$$\Delta T \simeq \frac{P}{\pi l \kappa} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha}{b^2} \right) - \frac{1}{2} \ln(2\omega) + \eta - \frac{i\pi}{4} \right] \quad (3.13)$$

Por otro lado, al aplicar una corriente AC a través de la línea resistiva (R), la disipación de calor debido al efecto Joule viene dada por:

$$Q = I^2 R = I_0^2 \sin^2(\omega t) R = \frac{I_0^2 R}{2} [1 - \cos(2\omega t)] = P [1 - \cos(2\omega t)] \quad (3.14)$$

donde I_0 es la amplitud de la corriente AC. Este efecto produce una variación en la temperatura, la cual, cuando la componente transitoria alcanza el equilibrio, puede expresarse de la forma:

$$\Delta T(r, t) = -\Delta T(r) \cos(2\omega t + \phi) \quad (3.15)$$

donde ϕ es la diferencia de fase entre la corriente aplicada y la onda de temperatura. Estos cambios producen un efecto en la resistencia, que a su vez produce una variación en el voltaje medido, como indica la ley de Ohm:

$$\begin{aligned} V &= I_0 \sin(\omega t) R = I_0 \sin(\omega t) \left(R_0 + \frac{dR}{dT} \Delta T(r) \cos(2\omega t + \phi) \right) \Rightarrow \\ V &= I_0 R_0 \sin(\omega t) + I_0 \frac{dR}{dT} \frac{\Delta T(r)}{2} \sin(\omega t + \phi) - I_0 \frac{dR}{dT} \frac{\Delta T(r)}{2} \sin(3\omega t + \phi) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Esta ecuación muestra que el valor de ΔT , y por lo tanto, el valor de la conductividad térmica, puede obtenerse midiendo el tercer armónico del voltaje ($V_{3\omega}$):

$$V_{3\omega} = \frac{I_0}{2} \frac{dR}{dT} \Delta T(r) \quad (3.17)$$

Por lo tanto, representando $V_{3\omega}/V_{1\omega}$ frente a $\ln(2\omega)$ tenemos que:

$$\kappa = \frac{I_0^2 \frac{dR}{dT}}{4\pi l m} \quad (3.18)$$

donde m es la pendiente del ajuste.

Chen et al.²⁵ resolvieron la ecuación del calor en el caso de tener la línea metálica entre dos medios semiinfinitos, un substrato sólido y un fluido. De forma similar a la ecuación (3.11), la solución viene dada por la expresión:

$$\Delta T_{s+l} = \frac{P}{\pi l} \int_0^\infty \text{sinc}^2 \left(\frac{k_x w}{2} \right) \frac{1}{\kappa_s \sqrt{k_x^2 + (\frac{1}{\delta_s})^2} + \kappa_l \sqrt{k_x^2 + (\frac{1}{\delta_l})^2}} dk_x \quad (3.19)$$

donde los subíndices s y l se refieren al sólido y al líquido respectivamente. Al igual que ocurría en la ecuación (3.11) esta integral no tiene solución analítica. No obstante, podemos utilizar el principio de conservación de la energía para obtener una solución aproximada. La potencia disipada (P) se puede escribir como la suma de la potencia disipada por cada uno de los medios:

$$P = P_s + P_l \quad (3.20)$$

Ahora, asumimos que la solución para cada medio puede obtenerse independientemente a partir de la ecuación (3.13):

$$P = \frac{\Delta T_s \pi l k_s}{\mathcal{H}_s(b/\delta_s)} + \frac{\Delta T_l \pi l k_l}{\mathcal{H}_l(b/\delta_l)} \quad (3.21)$$

donde $\mathcal{H}_j(x) = -\ln(x) + \eta_j$. Suponiendo ahora que las oscilaciones en la temperatura son las mismas en ambos medios, $\Delta T_{s+l} \simeq \Delta T_s \simeq \Delta T_l$, la ecuación queda de la forma:

$$\begin{aligned} \Delta T_{s+l} &\approx \frac{P}{\pi l} \left[\frac{\kappa_s}{\mathcal{H}_s(b/\delta_s)} + \frac{\kappa_l}{\mathcal{H}_l(b/\delta_l)} \right]^{-1} \Rightarrow \\ \Delta T_{s+l} &\approx \left[\frac{P}{\pi l (\kappa_s + \kappa_l)} \mathcal{H}_l \left(\frac{b}{\delta_l} \right) \right] \left[1 + \frac{\kappa_s}{\kappa_s + \kappa_l} \left(\frac{\mathcal{H}_l(b/\delta_l)}{\mathcal{H}_s(b/\delta_s)} - 1 \right) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Si ahora realizamos el ajuste de $V_{3\omega}/V_{1\omega}$ frente al $\ln(2\omega)$ y nos mantenemos en el régimen lineal (figura 3.2), podemos obtener:

$$\kappa = \kappa_s + \kappa_l \quad (3.23)$$

Por lo tanto, conocido el valor de la conductividad térmica del substrato, podemos obtener la conductividad térmica del líquido simplemente haciendo la diferencia.

3.1.2. Preparación de las líneas metálicas (calentador/sensor)

El montaje utilizado en este estudio se muestra esquemáticamente en la figura 3.3. Se han utilizado dos grosores de línea distintos Cr(10 nm)/Pt(50 nm) y Cr(10 nm)/Pt(100 nm) ambas con una longitud y un ancho de 1 mm x 10 μm . Un grosor menor permite utilizar

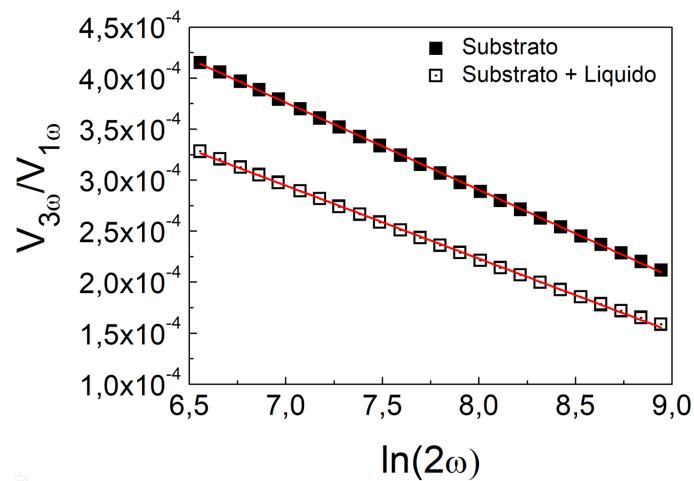


Figura 3.2: Ajustes experimentales del sustrato y del sustrato más líquido, a partir de los cuales se obtienen los respectivos valores de conductividad térmica.

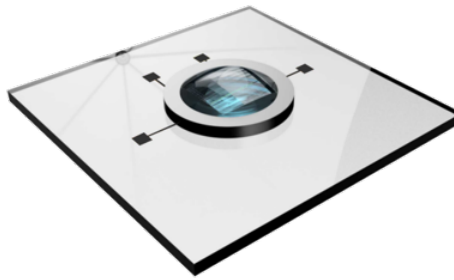


Figura 3.3: Montaje experimental para las medidas de conductividad térmica en líquidos.

potencias disipadas menores debido a su mayor resistencia eléctrica, aspecto importante al trabajar con sustancias volátiles; no obstante, un grosor mayor permite una mayor resistencia al uso, punto importante al trabajar con sustancias corrosivas, como algunos líquidos iónicos.

La elección de platino se debe a que presenta un alto coeficiente dR/dT , lo que dota al sistema de una gran resolución. Como sustrato se ha utilizado Corning® glass, el cual presenta una baja conductividad térmica ($\kappa \approx 0,9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Si por lo contrario, la conductividad fuese alta, tendríamos dos medios con conductividades muy distintas a ambos lados de la línea, lo que implicaría que las aproximaciones utilizadas ya no serían válidas. Para retener el líquido sobre la línea, se ha utilizado un disco de silicio PELCO® con un grosor de $200 \mu\text{m}$ y una área interior de $1 \times 1 \text{ mm}$. De esta forma, el volumen mínimo de muestra con el que se puede trabajar es de aproximadamente $0,6 \mu\text{L}$.

En el caso de trabajar con sustancias muy volátiles se añade sobre el disco de silicio un fragmento de un tubo de cuarzo, de los que se utilizan en espectroscopía EPR. De esta forma podemos trabajar con un mayor volumen de muestra ($\sim 5 \mu\text{L}$) y así evitar la posible absorción de energía por evaporación del líquido en contacto con la línea resistiva.

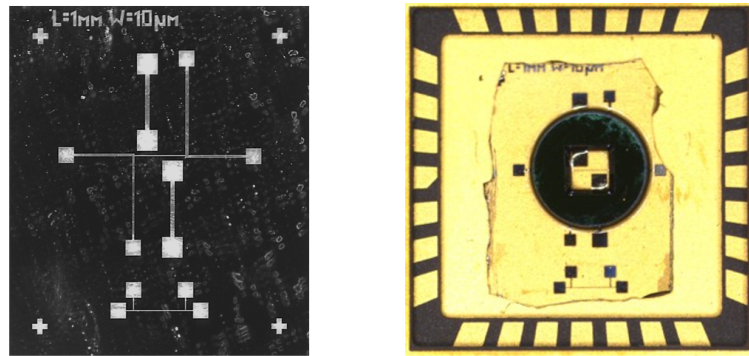


Figura 3.4: a) Mascara utilizada en litografía óptica. b) Aspecto real de la línea resistiva tras el paso 5.

A continuación se describe brevemente el procedimiento a seguir para la preparación de estas líneas:

1. Recorte del área de Corning[®] glass necesaria con la ayuda de una punta de diamante.
2. Litografía óptica, utilizando una mascara con el patrón necesario (figura 3.4.a).
3. Deposición de los distintos metales con control del grosor mediante un evaporador.
4. Fijado del Corning Glass con la línea metálica sobre un chip carrier.
5. Fijación del disco PELCO[®] mediante la resina Masterbond EP62-1LPSP, dejando la línea resistiva en el centro del área interior (figura 3.4.b).
6. Contacto con wire bonder de los extremos de la línea metálica con el chip carrier.

3.1.3. Circuito electrónico

La fuente de corriente utilizada fue Keithley 6221 AC. Para estudiar la dependencia del voltaje $V_{3\omega}$ con la frecuencia, se ha estudiado el intervalo comprendido entre 56 Hz y 2.12 kHz con la ayuda del amplificador lock-in Stanford Research Systems SR830.

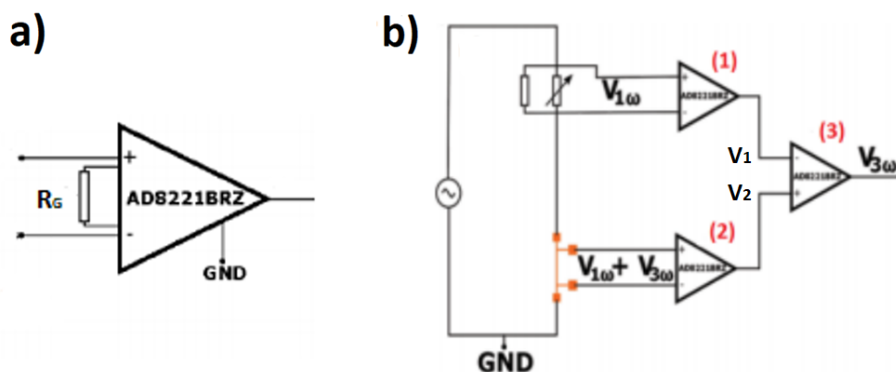


Figura 3.5: Esquema del amplificador diferencial (a) y del circuito (b), utilizados para eliminar la componente $V_{1\omega}$.

El intervalo de la relación $V_{1\omega}/V_{3\omega}$ es típicamente de $10^3 - 10^6$. Por ello se ha diseñado en el grupo el circuito de la figura 3.5, que permite reducir el voltaje $V_{1\omega}$ y así tener una mejor detección de la componente $V_{3\omega}$ con el lock-in.

El amplificador diferencial (3) actúa amplificando la diferencia de voltaje entre el contacto positivo (V_2) y el contacto negativo (V_1), por un factor de ganancia G (figura 3.5.b). Este factor G , en el caso del amplificador diferencial AD8221BRZ utilizado en este circuito (figura 3.5.a), viene dado por la siguiente expresión dependiente de R_G :

$$G = 1 + \frac{49,4 \text{ k}\Omega}{R_G} \quad (3.24)$$

Por otro lado, una resistencia y un potenciómetro se colocan en serie con la línea metálica. Ajustando el valor del potenciómetro hasta conseguir un valor de resistencia igual al de la línea sensor-calentador, conseguimos obtener el mismo valor $V_{1\omega}$ a la salida de los dos primeros amplificadores (1) y (2). A continuación, el amplificador (3) resta la señal de ambos, eliminando la componente $V_{1\omega}$ y dejando la componente $V_{3\omega}$ inalterada, la cual nos permitirá obtener el valor de la conductividad térmica buscado.

Los valores de la componente $V_{3\omega}$ son del orden de μV o mV , fácilmente medibles por el Amplificador Lock-in, haciendo innecesaria la utilización de una configuración con ganancia ($R_G = \infty$).

Un aspecto importante, es que como se indicó en el apartado 3.1.1, el autocalentamiento de una resistencia implica la aparición de una componente 3ω . Esto provoca la necesidad de utilizar una resistencia y un potenciómetro con un bajo coeficiente de temperatura (PTC), para evitar la aparición de una nueva componente 3ω que se solaparía con la de nuestro estudio.

3.2. Densidad y velocidad del sonido

Para las medidas de la densidad y de la velocidad del sonido se ha utilizado el equipo comercial Anton Paar DSA 5000, en colaboración con el profesor del departamento de Física Aplicada de la Facultad de Física, Alfredo Jose Amigo Pombo.

Este aparato dispone de dos celdas que permiten medir cada una de estas propiedades, y de un termómetro resistivo Pt-100 para el control y la medida de la temperatura (figura 3.6).

La velocidad del sonido se determina a partir del tiempo de propagación de la onda entre dos puntos. La celda de trabajo consiste en una cavidad circular de 8 mm de diámetro y 5 mm de longitud. El líquido está contenido entre dos transductores piezoeléctricos; el primero de ellos emite ondas de sonido con una frecuencia de aproximadamente 3 MHz, y el segundo se encarga de recibir estas ondas. Por lo tanto, la velocidad del sonido vendrá dada por la distancia entre ambos transductores dividida por el tiempo entre la emisión y la recepción:

$$v_s = \frac{l \cdot (1 + (1,6 \cdot 10^{-5}) \cdot \Delta T)}{\frac{P_s}{512} - \tau \cdot f_3} \quad (3.25)$$

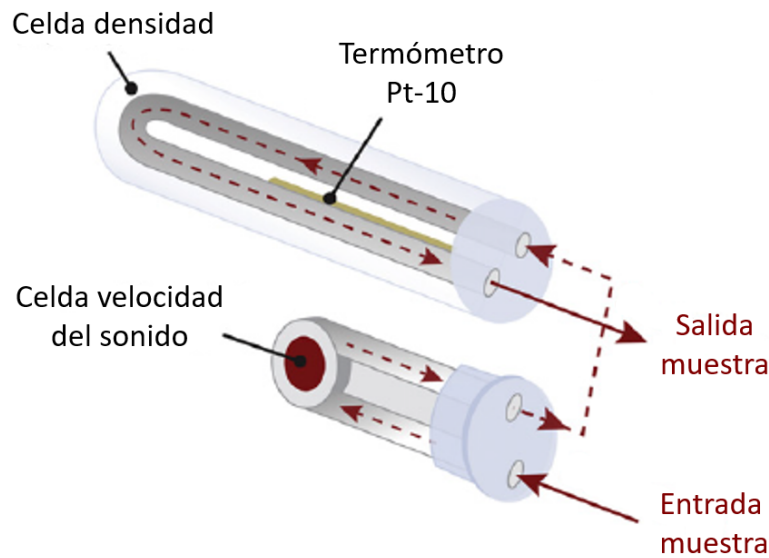


Figura 3.6: Celdas utilizadas para las medidas de densidad y velocidad del sonido. Fuente: Fortin et al., J. Chem. Thermodynamics, 2012.²⁶

Donde l es la longitud de la celda a 293 K (~ 5 mm), ΔT es la desviación de la temperatura respecto 293 K, P_s es el tiempo de propagación de la onda, τ es el retraso temporal propio del aparato, y f_3 es la corrección debido a la temperatura de este factor τ .

Las medidas de la densidad se basan en la frecuencia característica de vibración de un tubo en U que vibra perpendicularmente a su plano en un campo electromagnético. Si aproximamos este comportamiento al de un oscilador armónico sin amortiguamiento, obtenemos la siguiente expresión:

$$\rho = C\tau^2 + L = \frac{k}{4\pi^2 V_0} \tau^2 - \frac{m_0}{V_0} \quad (3.26)$$

donde τ es el período de oscilación, m_0 la masa del tubo vacío, V_0 el volumen del tubo y k la constante de fuerza, la cual es proporcional al módulo de Young del material del tubo.

El material utilizado en ambas celdas es vidrio de borosilicato, cuya rigidez dota al equipo de gran sensibilidad. Debido a la dependencia de los factores C y L con la temperatura, estos fueron obtenidos por calibración con aire y agua a distintas temperaturas (20°C , 40°C y 60°C).

Una propiedad muy importante que podemos conocer a partir de los datos de densidad y de la velocidad del sonido, es el coeficiente de compresibilidad isoentrópico (K_S). Como se indicó en la introducción de este trabajo, la compresibilidad nos indica en que medida se ve modificado el volumen de un material en función de la presión aplicada. Esta magnitud puede ser relacionada con la densidad y la velocidad del sonido a partir de la siguiente expresión:

$$K_S = \frac{1}{\rho \cdot v_s^2} \quad (3.27)$$

3.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que nos permite determinar la cantidad de energía en forma de calor que es absorbida o cedida por una sustancia a medida que modificamos su temperatura.²⁷

Un calorímetro diferencial de barrido dispone de dos celdas, la primera de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está vacía o contiene alguna sustancia de referencia. Se utilizan calefactores individuales para cada celda y un sistema de control que permite mantener ambas celdas a la temperatura programada. El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre la temperatura de cada celda (T_m y T_R) y la temperatura programada (T_p).

$$\begin{aligned} Q_m &= C_{pm} \cdot (T_m - T_p) \\ Q_R &= C_{pR} \cdot (T_R - T_p) \end{aligned} \quad (3.28)$$

donde Q_m y Q_R se corresponden con la energía suministrada por las resistencias, y C_{pm} y C_{pR} con la capacidad calorífica de cada material. De esta forma, se puede obtener el calor correspondiente a la transformación producida en una muestra (ΔH_m). Cuando se hace un barrido de temperatura a una velocidad constante dT/dt , la temperatura de la muestra cambia linealmente, y el flujo de calor vendrá dado por:

$$\left(\frac{dQ}{dt} \right)_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \frac{dT}{dt} \Rightarrow \frac{dH}{dt} = C_P \frac{dT}{dt} \quad (3.29)$$

Como vemos, este es proporcional a la velocidad de calentamiento y a la capacidad calorífica. Por lo tanto, a partir de las curvas de DSC puede obtenerse la capacidad calorífica de la muestra.

En nuestros experimentos, hemos utilizado el equipo comercial TA Instruments Q200 system para la medida de entalpías de cambio de fase, y el calorímetro comercial Setaram Micro DSC-III, para la medida de calores específicos. En el segundo caso se realizó un calibrado con agua, que fue utilizado para el cálculo del calor específico de las demás muestras estudiadas.

La decisión de utilizar dos equipos distintos para cada fin, fue tomada en base a obtener los mejores resultados posibles. Mientras que el DSC de TA Instruments tiene un sistema de refrigeración, que permite llegar a bajas temperaturas (-90 °C) y así estudiar la entalpía de cristalización del agua, el DSC de Setaram trabaja con celdas cerradas que permiten una mayor cantidad de muestra, aspecto muy importante para aumentar la resolución en la determinación del calor específico c_p .

Con los valores de c_p , ρ y κ obtenidos, podemos obtener la difusividad térmica, α , de la muestra de estudio:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (3.30)$$

La difusividad térmica nos da una idea de la cantidad de energía que es transmitida por las moléculas respecto a la que es almacenada, aspecto muy importante en la caracterización de distintas sustancias.

3.4. Espectroscopía IR

Para las medidas de IR se ha utilizado el espectrómetro comercial Nicolet 5700 ATR-FTIR. En concreto, en nuestros experimentos, hemos trabajado en modo transmitancia, estudiando dos intervalos, el comprendido entre 1700 y 2800 cm^{-1} y el comprendido entre 2800 y 4000 cm^{-1} , ambos pertenecientes al IR-medio. De esta forma, hemos podido centrarnos en las regiones donde se encuentran las bandas de absorción que nos interesan para caracterizar nuestras muestras. Para la realización de las medidas, la disolución se coloca entre dos ventanas de CaF_2 con un espaciador de 100 μm .

Las absorciones tienen lugar a las energías a las cuales se produce la excitación de los modos vibracionales presentes en la molécula, los cuales han sido detallados en la introducción. Para entender esto más claramente, vamos a considerar los modos vibracionales de una molécula diatómica. El potencial correspondiente a los desplazamientos de la longitud del enlace, respecto a la posición de equilibrio, puede aproximarse a segundo orden por una parábola.

$$V = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (3.31)$$

donde k es la constante de fuerza del enlace.

Este potencial es el que corresponde a un oscilador armónico, por lo tanto, las soluciones a la ecuación de Schrödinger son conocidas:

$$E_\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad \text{con} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.32)$$

donde:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu}\right)^2; \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.33)$$

A lo largo de este trabajo, para simplificar la notación, utilizaremos el símbolo ν para referirnos al número de onda y no a la frecuencia, como muchas veces es habitual. El factor μ se conoce como masa efectiva o reducida de la molécula, la cual presentará una forma más compleja en moléculas poliatómicas.

En nuestro trabajo nos centraremos en el estudio vibracional del agua. Los modos vibracionales de esta molécula triatómica no lineal, se pueden entender como la combinación de varios modos simples, aplicando a cada par de átomos la aproximación de un oscilador armónico y teniendo en cuenta las distintas restricciones.

La fuente de nuestro equipo emite radiación en la zona del IR-medio, cuando esta radiación llega a la muestra, las moléculas ven excitados sus modos vibracionales absorbiendo parte de la radiación correspondiente a la longitud de onda de estos modos. Finalmente, en el detector se pueden ver qué frecuencias fueron absorbidas y con qué intensidad.

Esta información nos permite descifrar qué modos están siendo reforzados o debilitados en nuestras muestras y en consecuencia, obtener información de los cambios estructurales que se están produciendo en ellas.

4. Resultados

4.1. Bromuro de tetrabutilfosfonio (TtBPBr) en agua

Como se ha comentado anteriormente, en condiciones de alta presión y baja temperatura, algunos sistemas con cadenas alquílicas relativamente grandes, como el TtBABr, permiten la formación de estructuras cristalinas, denominadas clatratos, en las que moléculas de agua encierran en su interior a una molécula de distinta naturaleza.

Nuestro estudio se centrará en otro de estos sistemas, el TtBPBr. Los trabajos publicados sobre clatratos se centran en el estudio de la estructura cristalina formada, en cambio, en este proyecto estudiaremos la posible existencia de estas estructuras supramoleculares en disolución, abriendo la puerta a un nuevo tipo de líquidos con numerosas aplicaciones.

4.1.1. Caracterización termodinámica de las disoluciones

Comenzaremos presentando los resultados obtenidos en el estudio calorimétrico, realizado con el equipo de TA Instruments. Para poder llevar esto a cabo, se han preparado una serie de disoluciones con distinta concentración de TtBPBr, desde 0,2 m a 18 m, obteniendo los resultados mostrados en la figura 4.1.

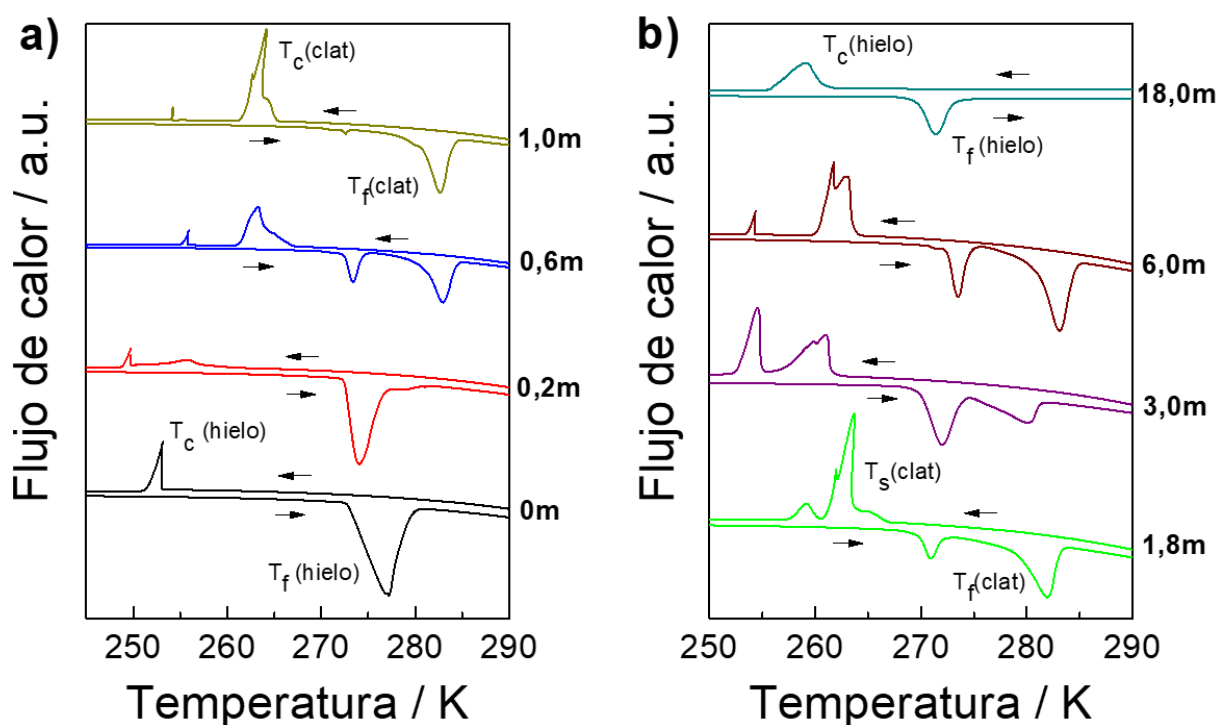


Figura 4.1: Diagramas DSC para agua pura y siete disoluciones con concentración creciente de TtBPBr. Los picos exo/endotérmicos $T_c(\text{hielo})/T_f(\text{hielo})$ se corresponden con la cristalización/fusión del hielo y los picos exo/endotérmicos $T_c(\text{clat})/T_f(\text{clat})$ se corresponden con la formación/fusión del clatrato. El gran pico debido a la cristalización del hielo se ha cortado para mantener una escala adecuada. Si consideramos cada una de las curvas por separado, las unidades del eje de ordenadas son $W \cdot g^{-1}$.

En la figura 4.1.a, se observa como en el intervalo 0-1 m, a medida que aumenta la concentración de TtBPBr, los picos correspondientes a la formación y fusión del hielo se hacen cada vez más pequeños hasta desaparecer, sugiriendo la inmovilización de las moléculas de agua en torno a las moléculas del bromuro de tetrabutil fosfonio lo que impide su participación en la formación de hielo. En concordancia con esta desaparición de los picos del hielo, aparecen otros dos picos, atribuidos a la formación y fusión de los clatratos cristalinos.

En la figura 4.1.b, se representa el comportamiento a concentraciones más altas, donde se observa como los picos del hielo reaparecen mientras que los del clatrato desaparecen. Esto es un indicativo de que el exceso de TtBPBr no permite el ordenamiento espacial de las moléculas de agua en torno a la del bromuro de tetrabutil fosfonio, produciéndose la ruptura de las estructuras supramoleculares formadas.

Ahora, comparando los valores de la integral de los picos de fusión del hielo con el obtenido para el agua pura, podemos conocer el porcentaje de agua libre para cada concentración de TtBPBr (figura 4.2).

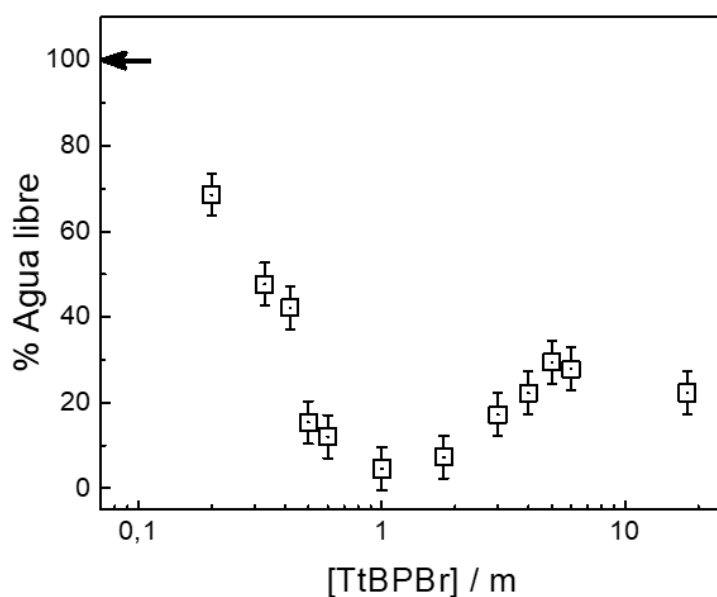


Figura 4.2: Porcentaje de agua libre en función de la concentración de TtBPBr. La flecha indica el valor del agua pura, $[TtBPBr]=0$ m.

Aunque el mínimo no está perfectamente definido, podemos ver que se encuentra cercano a una concentración de 1,0 - 1,5 m ($TtBPBr \cdot xH_2O$ $x=56-37$), en concordancia con los resultados obtenidos por Suganaka et al.²⁰ Como vemos, el comportamiento es el detallado anteriormente, a valores de concentración menores a los del mínimo, las moléculas de agua sufren un ordenamiento espacial en torno al TtBPBr, llegándose prácticamente a la inmovilización de la totalidad de las moléculas. Si seguimos aumentando la concentración, este ordenamiento se destruye viéndose reflejado en la mayor capacidad de las moléculas de agua para formar hielo.

4.1.2. Calor específico a presión constante, c_p

Como se ha comentado en la introducción, los enlaces de hidrógeno permiten el almacenamiento de cantidades sustanciales de energía, provocando que en el agua libre, en lugar de producirse un aumento del c_p con la temperatura, debido al consecuente aumento del número de niveles vibracionales disponibles, este calor específico tenga un mínimo a $\approx 320\text{K}$ (figura 4.3.a).

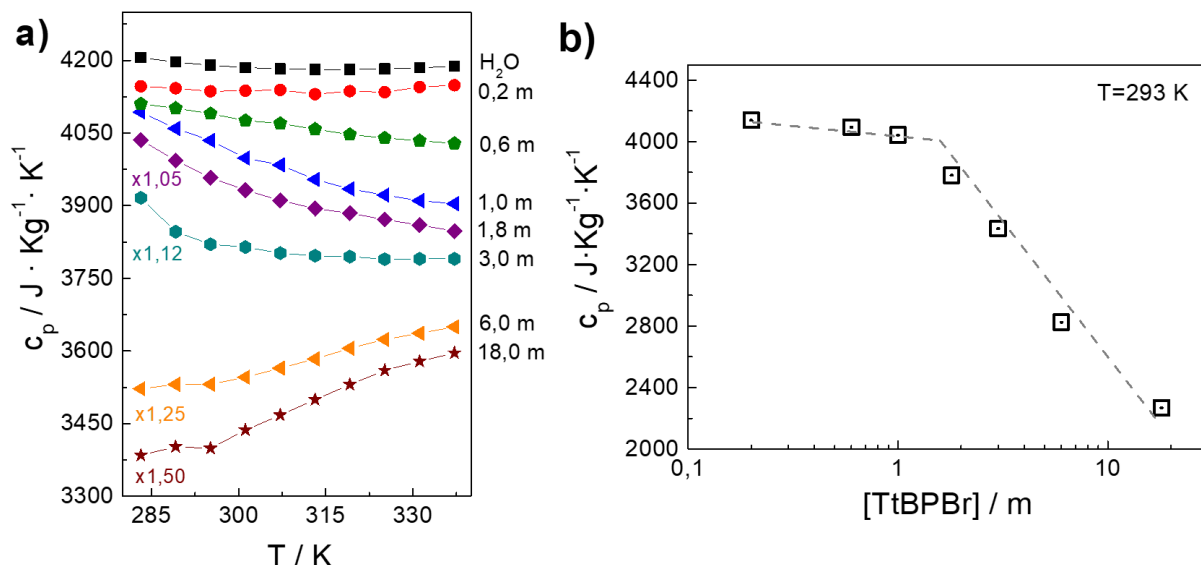


Figura 4.3: a) Calor específico a presión constante c_p , en función de la temperatura para distintas concentraciones de TtBPBr. A concentraciones mayores a 1,8 m, se han multiplicado los valores experimentales por el factor indicado, permitiendo así observar en una misma representación todas las muestras estudiadas. b) Calor específico a presión constante c_p , en función de la concentración de TtBPBr a $T = 293\text{ K}$.

En la figura 4.3.b observamos a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, como a concentraciones menores de $\approx 1,5\text{ m}$, el valor del c_p se mantiene prácticamente constante debido a la existencia de una estructura ordenada en torno a las moléculas de TtBPBr. En cambio, a concentraciones superiores se produce una rápida caída, debida a la supresión de esta estructura supramolecular.

Además, el cambio de tendencia de dc_p/dT a concentraciones mayores a 3,0 m (figura 4.3.a), adquiriendo el comportamiento esperado para un líquido molecular, está en perfecto acuerdo con el cambio de naturaleza del líquido tras la ruptura de los clatratos.

4.1.3. Coeficiente de compresibilidad isoentrópico, K_S

El cálculo de la compresibilidad se realiza a partir de la densidad y de la velocidad del sonido, como ya se indicó en la ecuación 3.27. Recordamos aquí esa expresión:

$$K_S = \frac{1}{\rho \cdot v_s} \quad (4.1)$$

Mostramos en la figura 4.4, para las distintas muestras estudiadas, los valores experimentales de la densidad y de la velocidad del sonido a $T=293$ K.

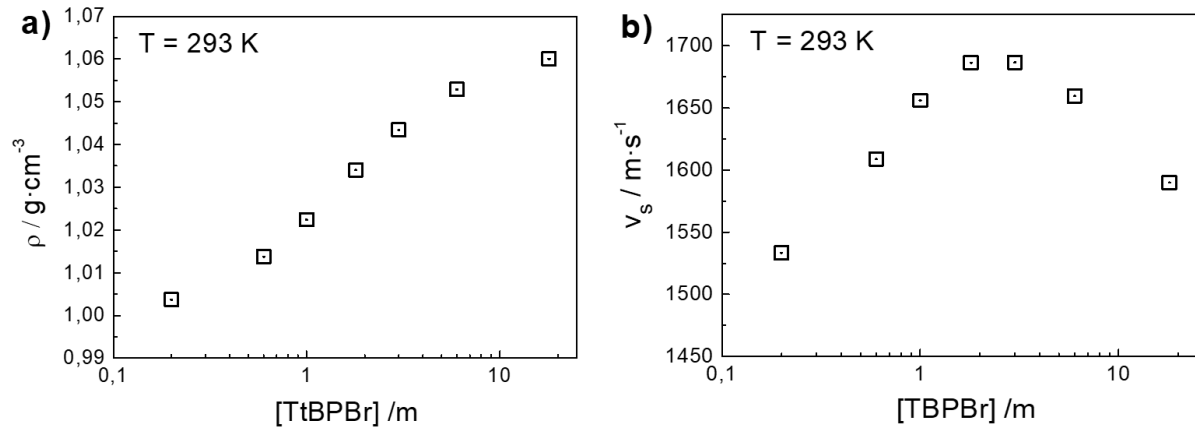


Figura 4.4: a) Densidad en función de la concentración de TtBPBr a $T=293$ K. b) Velocidad del sonido en función de la concentración de TtBPBr a $T=293$ K.

En la figura 4.4.a se observa un rápido crecimiento de la densidad a concentraciones cercanas a 1-2 m, mientras que en la figura 4.4.b en torno a esas mismas concentraciones se observa un máximo en la velocidad del sonido. Este comportamiento vuelve a reflejar la formación de una estructura ordenada en disolución, la cual aumenta la eficiencia de transmisión de energía por acoplamiento de los modos vibracionales intermoleculares.

A partir de estos valores, y haciendo uso de la ecuación 4.1, calculamos los valores del coeficiente de compresibilidad isoentrópico para las distintas concentraciones de TtBPBr estudiadas (figura 4.5).

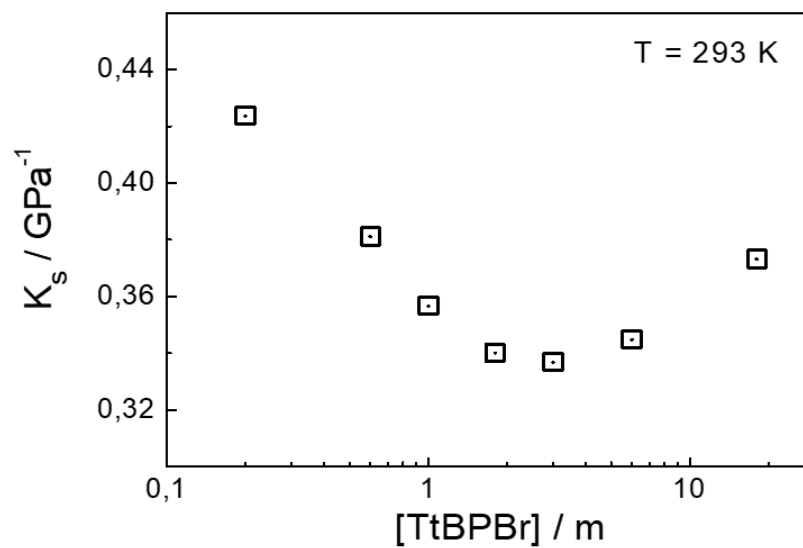


Figura 4.5: Compresibilidad en función de la concentración de TtBPBr a $T=293$ K.

Observamos un mínimo a concentraciones en torno a 1-2 m, que es compatible con la existencia de clatratos en disolución. Estas estructuras supramoleculares que encierran a las moléculas de TtBPBr, se oponen a los cambios de volumen por efecto de la presión, viéndose reflejado en un bajo valor del coeficiente de compresibilidad.

4.1.4. Conductividad y difusividad térmica

En la introducción de este trabajo, se ha visto la importancia de la red de enlaces de hidrógeno del agua, en su alta conductividad térmica. Mostramos en la figura 4.6 los valores experimentales de conductividad térmica para distintas concentraciones de TtBPBr.

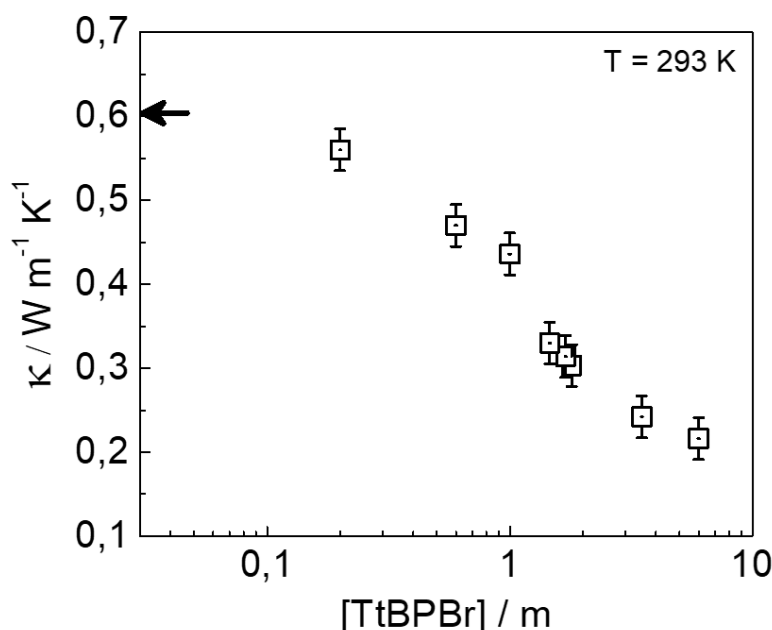


Figura 4.6: Conductividad térmica en función de la concentración de TtBPBr a T=293 K. La flecha indica el valor del agua pura, [TtBPBr]=0 m.

A concentraciones cercanas a la de formación de los clatratos, observamos una disminución pronunciada de la conductividad térmica. La alta capacidad de transferencia de calor del agua pura es el resultado de una red de enlaces de hidrógeno de largo alcance, por lo que la reorganización de las moléculas de agua en torno a las moléculas de TtBPBr se ve reflejada en una disminución en la conductividad térmica.

Como se ha indicado en el apartado de técnicas experimentales, una propiedad muy interesante que podemos obtener a partir de los valores medidos de conductividad térmica, densidad y calor específico, es la difusividad térmica, $\alpha = \kappa / (\rho c_p)$. Esta difusividad térmica nos da una idea de la cantidad de energía que es transmitida respecto a la que es almacenada. Mostramos en la figura 4.7 los resultados obtenidos.

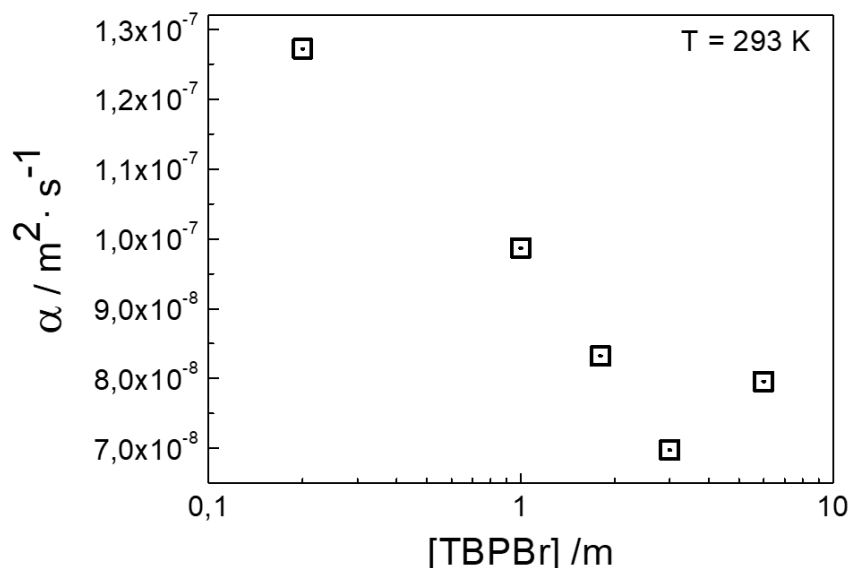


Figura 4.7: Difusividad térmica en función de la concentración de TtBPBr a T=293 K.

De nuevo, se observa un extremo a concentraciones cercanas a 1-2 m. Este mínimo en la difusividad térmica, nos indica que la estructura de cajas de agua que se crea en torno a las moléculas de TtBPBr, favorece el almacenamiento de energía respecto a la transmisión de esta.

Resumiendo, a través de tres estudios completamente independientes (% de agua libre, compresibilidad y difusividad térmica) hemos obtenido el comportamiento esperado ante la formación de una estructura tipo clatrato en disolución. Esta gran concordancia en los resultados, hace indicar que estamos en lo cierto, los clatratos no solo se restringen a las estructuras cristalinas formadas en ciertos sistemas a altas presiones y bajas temperaturas, si no que pueden existir en disolución, dando lugar a líquidos con un gran número de aplicaciones, como por ejemplo el secuestro de moléculas apolares en diversos medios de reacción.

4.1.5. Estudio de espectroscopia infrarroja, IR

Para finalizar, realizaremos un estudio mediante espectroscopia infrarroja para conocer si los efectos globales, observados a través de las propiedades de transporte, están relacionados con efectos a nivel local. Las bandas de absorción en IR son sensibles a pequeños cambios en la red de enlaces de hidrógeno del agua, lo que nos permitirá conocer como se ve afectada esta estructura dinámica por la presencia del bromuro de tetrabutilfosfonio. En concreto, estudiaremos dos bandas, la combination band y la stretching band.

a) *Bend+libration combination band*

El espectro infrarrojo del agua contiene una banda simétrica y relativamente débil en torno a 2130 cm^{-1} . El origen de esta absorción es la combinación del modo de bending H-O-H y de la libration band. Además, Verma et al.²⁸ demostraron que los desplazamientos de la combination band se deben prácticamente de forma exclusiva a cambios en la libration

band. Si ahora recordamos que este modo de vibración esta asociado a la rotación relativa entre dos moléculas de agua, unidas por un enlace de hidrógeno (figura 1.2), tenemos que se trata de una banda especialmente adecuada para estudiar los cambios que se producen en la red de enlaces de hidrógeno del agua.

Para la determinación del máximo de absorción, se han utilizado cuatro métodos distintos.

1. Búsqueda directa con el cursor.
2. Igualación de la derivada a cero (indica extremo).
3. Cálculo del valor medio a través de la expresión $\langle \nu \rangle = \frac{\int I(\nu) \cdot \nu}{\int I(\nu)}$
4. Ajuste de la banda a una bigaussiana y extracción del valor para el que la función tiene el máximo.

Mostramos en la figura 4.8 los resultados obtenidos.

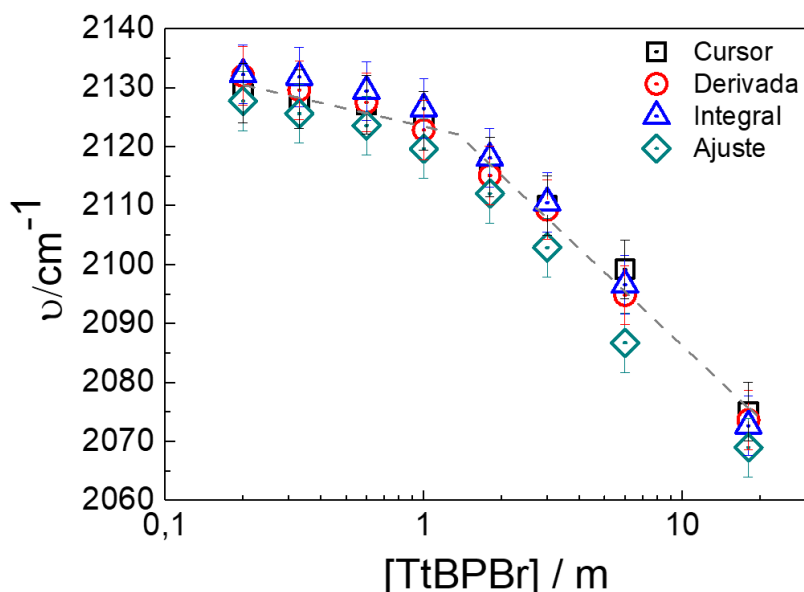


Figura 4.8: Frecuencia del máximo de la combination band frente a la concentración de TtBPBr. Para la determinación de este máximo se han utilizado cuatro métodos distintos: búsqueda directa con el cursor, derivada igual a cero, valor medio a través de la integral normalizada de $I(\nu) \cdot \nu$ y ajuste a una bigaussiana.

A través de los cuatro métodos, se observa como la banda de absorción se desplaza a números de onda menores a medida que aumenta la concentración de TtBPBr. Es importante destacar como este desplazamiento se hace mucho más acentuado a concentraciones superiores a 1 m, en concordancia con lo defendido en los apartados anteriores. A concentraciones bajas, las moléculas de agua se organizan en torno a la molécula de TtBPBr conservando enlaces de hidrógeno intermoleculares de gran fortaleza, en cambio, a concentraciones superiores, el exceso de moléculas de TtBPBr destruye esta estructura dinámica provocando el debilitado de los enlaces.

b) *Stretching band*

Aunque la interpretación es más compleja, las interacciones intermoleculares de las moléculas de agua, también pueden estudiarse a partir de la banda de stretching de los enlaces O-H intramoleculares. La formación de enlaces de hidrógeno entre distintas moléculas de agua provoca un debilitamiento del enlace intramolecular. Una clara evidencia de esto, es el desplazamiento de la banda de absorción a números de onda menores, al realizar el estudio en estado sólido respecto a realizarlo en estado gas.²⁹

En estado líquido, nos encontramos en una situación intermedia, donde podemos definir tres poblaciones de agua según su conectividad: una primera, con moléculas de agua que forman cuatro enlaces de hidrógeno (como en el hielo); una segunda, con moléculas con baja conectividad (como en estado gas) y una tercera, con moléculas que se encuentran entre ambos extremos.

Siguiendo el trabajo de Brubach et al.,³⁰ ajustaremos la banda de stretching a tres gaussianas, correspondiéndose la contribución de cada una de ellas con la proporción de cada una de las tres poblaciones. Mostramos en la figura 4.9 los resultados obtenidos.

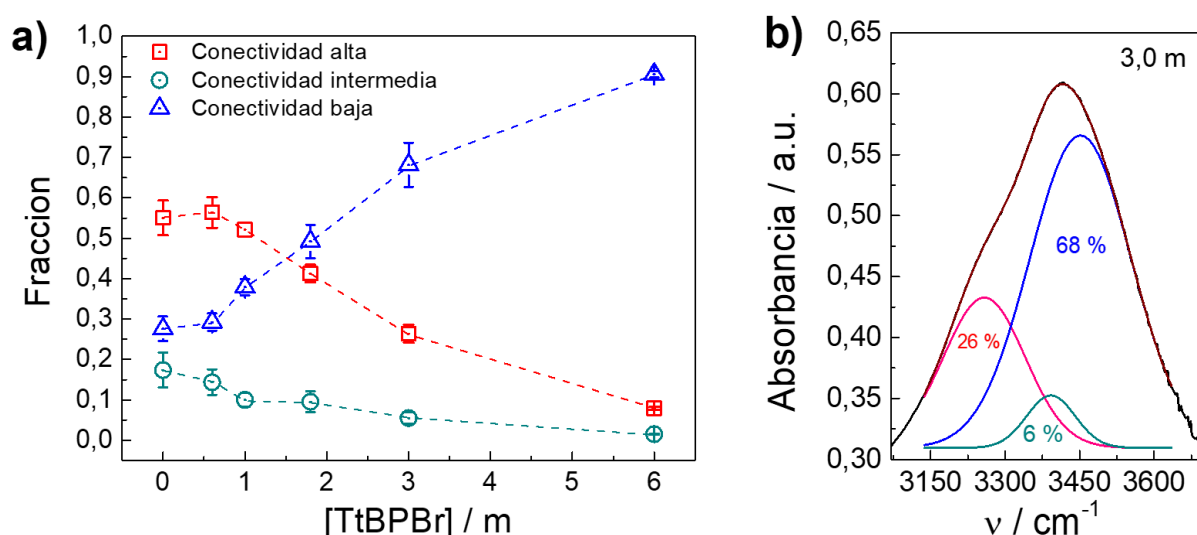


Figura 4.9: a) Fracción de las poblaciones de agua con distinta conectividad frente a la concentración de TtBPBr. La fracción de las distintas poblaciones ha sido obtenida a partir de un ajuste de la banda de stretching a tres gaussianas. b) Ejemplo del ajuste a tres gaussianas. Se representa el caso $[\text{TtBPBr}] = 3.0 \text{ m}$.

Como vemos, las moléculas de TtBPBr alteran la estructura dinámica del agua con un aumento de las moléculas con conectividad baja y una disminución de las moléculas con conectividad alta. A pesar del buen ajuste obtenido, debemos mencionar que este tiene un gran número de grados de libertad, por lo que el resultado puede verse sensiblemente afectado por los parámetros iniciales considerados. Un estudio más fiable y con una interpretación más sencilla, es observar como se ve afectado el hombro de la banda, debido a la absorción a números de onda bajos (agua con conectividad alta), por la presencia de TtBPBr. Mostramos en la figura 4.10 los resultados obtenidos.

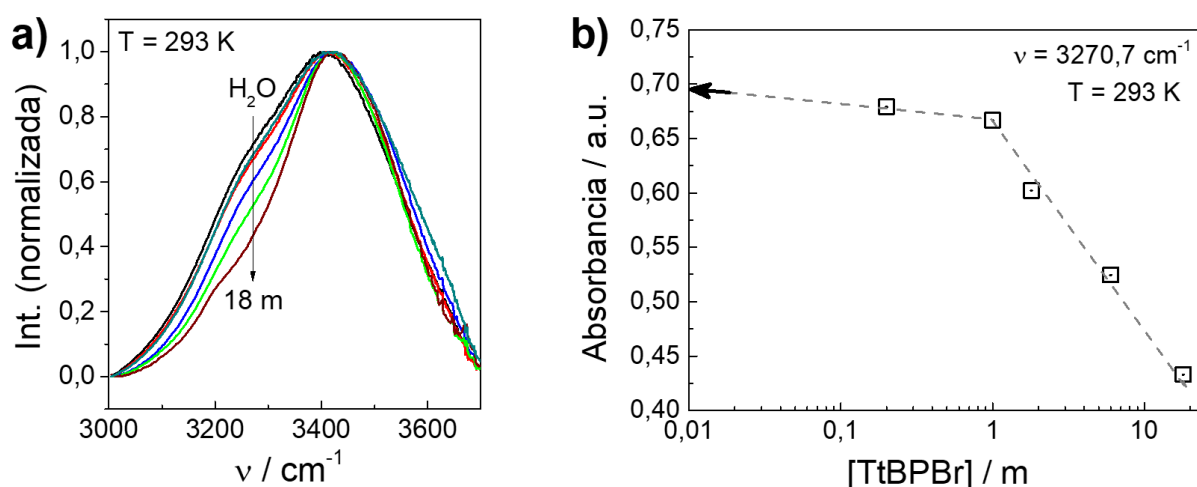


Figura 4.10: a) Representación de la stretching band normalizada para distintas concentraciones de TtBPBr. b) Absorbancia a $\nu = 3270,7 \text{ cm}^{-1}$ frente a la concentración de TtBPBr. La flecha indica el valor del agua pura, $[\text{TtBPBr}] = 0 \text{ m}$. Las medidas han sido realizadas a $T = 293 \text{ K}$.

En la figura 4.10.a se observa claramente como a medida que aumentamos la concentración de TtBPBr, el hombro de la banda se hace más pequeño, lo que se corresponde con una disminución de moléculas de agua con conectividad alta.

Ahora, podemos seleccionar un número de onda en esta región ($\nu = 3270,7 \text{ cm}^{-1}$) y comparar la absorbancia en este punto a distintas concentraciones de TtBPBr (figura 4.10.b). De nuevo, tenemos un comportamiento que cambia de tendencia a concentraciones cercanas a 1-2 m. La formación de clatratos, permite mantener una estructura con agua altamente conectada, no obstante, tras la ruptura de estas estructuras, la conectividad cae rápidamente.

El estudio del espectro IR, está en perfecto acuerdo con los realizados anteriormente, por lo que podemos concluir que en el sistema formado por bromuro de tetrabutilfosfonio y agua, todos los resultados apoyan la existencia de clatratos en disolución.

4.2. Hidratación de alcoholes de cadena corta

En este apartado, mostraremos los resultados obtenidos en el estudio del proceso de hidratación de tres alcoholes de cadena corta: etanol, 2-propanol y 1-propanol.

Se presentarán datos de conductividad térmica, entalpía de fusión del hielo y compresibilidad. La elección de las propiedades estudiadas y la organización en su presentación (distinta a la elegida en el apartado anterior) se ha hecho tratando de obtener la más clara comprensión del sistema de estudio. Las medidas de la entalpía de fusión del hielo y de la compresibilidad, únicamente han sido realizadas para el caso del etanol. En el futuro, estas medidas serán completadas, contemplando la posibilidad de ampliar el estudio a otros alcoholes.

4.2.1. Conductividad térmica, κ

Como ya se ha comentado anteriormente, creemos que una de las mejores técnicas para estudiar los cambios producidos en la red de enlaces de hidrógeno del agua, son las medidas de conductividad térmica. Para realizar este estudio, se han preparado distintas disoluciones con concentración variable de tres alcoholes de cadena corta: etanol, 2-propanol y 1-propanol. Mostramos en la figura 4.11 los resultados obtenidos.

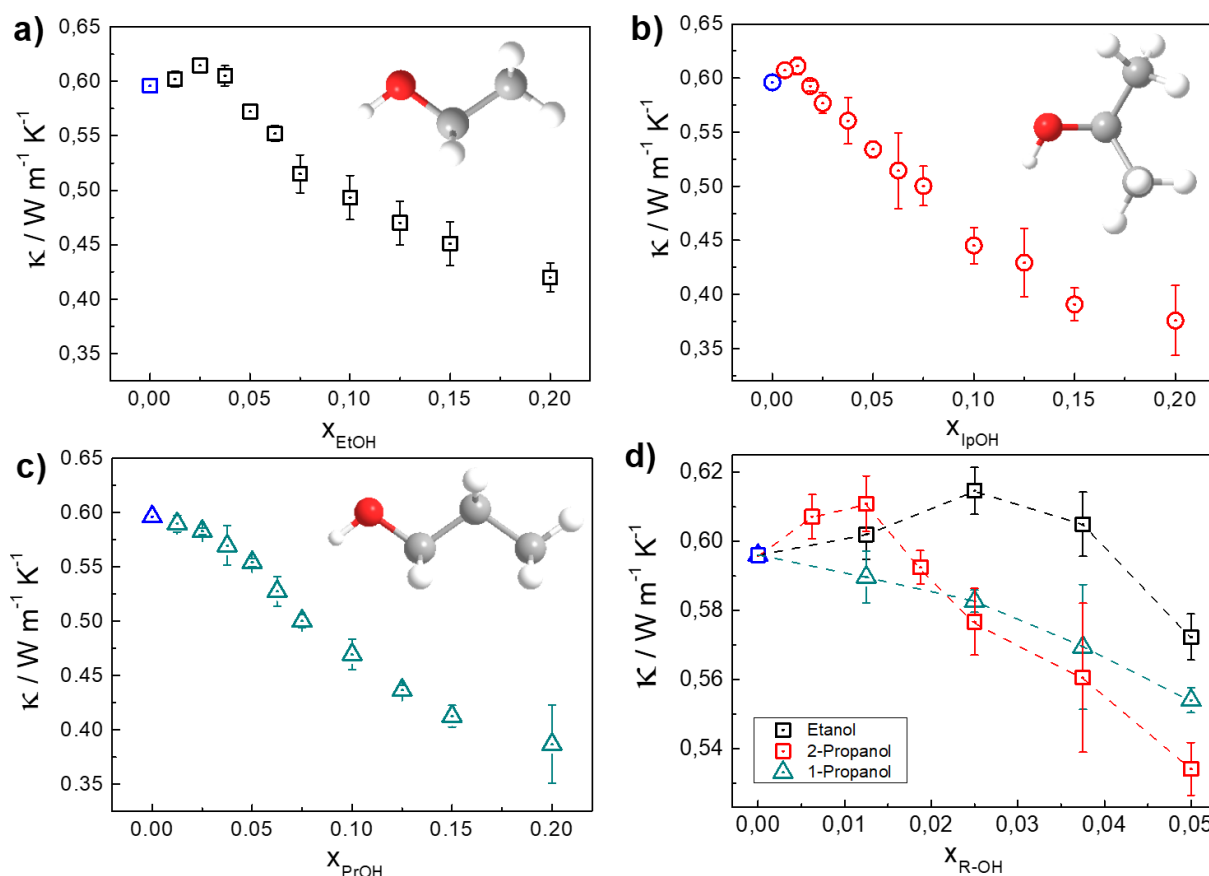


Figura 4.11: Conductividad térmica en función de la fracción molar de etanol a), 2-propanol b) y 1-propanol c). En d) se hace una comparativa de los resultados obtenidos para los tres alcoholes, centrándonos en la zona del máximo. $T = 273 K$.

Lo primero que llama la atención es el máximo observado para el caso del etanol y del 2-propanol. Esto es especialmente sorprendente si recordamos que el agua tiene la conductividad térmica más alta entre todos los líquidos, exceptuando el Hg. La alta conductividad térmica del agua se debe a la alta eficiencia en la transferencia de calor de su red de enlaces de hidrógeno, por lo que esto nos indica que a concentraciones muy bajas, alcoholes de cadena corta pueden reforzar esta estructura dinámica del agua, dando lugar al aumento de la conductividad térmica observado.

El máximo en el caso del etanol se encuentra en torno a $x_{EtOH} = 0,025$, desplazándose a concentraciones más bajas en el 2-propanol ($x_{IpOH} = 0,0125$) y desapareciendo en el caso del 1-propanol. Los tres alcoholes tienen un solo grupo -OH, por lo que la influencia de este grupo no debería ser determinante para explicar las diferencias observadas.

Por otra parte, este comportamiento podría estar relacionado con el número de grupos -CH₂- y su disposición espacial. El etanol tiene una cadena alquílica de solamente dos carbonos por lo que la disposición espacial óptima de las moléculas de agua, para la transferencia de calor, se alcanza a concentraciones superiores en comparación con el 2-propanol, que tiene una cadena alquílica de tres carbonos. Por otro lado, vemos que no es solamente importante la longitud de la cadena, si no también su geometría. La estructura simétrica del 2-propanol permite una ordenación más efectiva de las moléculas de agua con respecto al 1-propanol, de ahí que en este último no observemos un máximo, aunque si una caída de la conductividad térmica más lenta de la esperada.

De esta forma, hemos visto como a concentraciones bajas, el efecto hidrofóbico provocado por la cadena apolar de estos alcoholes, puede favorecer una red de enlaces de hidrógeno del agua más efectiva para la transferencia de energía, cercana a la que se observa en el hielo, dando lugar a un aumento de la conductividad térmica. En este cambio de una propiedad macroscópica, como es la conductividad térmica, provocado por cantidades muy pequeñas de una molécula orgánica, es donde se encuentra la posible relación con los procesos de comunicación celular. La presencia de cantidades mínimas de moléculas orgánicas pueden cambiar considerablemente las condiciones del medio; cambios a los que los receptores celulares son sensibles, pudiéndose dar por tanto, la transmisión de información.

4.2.2. Entalpía de fusión del hielo, ΔH

Con el objetivo de comprobar la idea propuesta en el apartado anterior, presentamos un estudio de la entalpía de fusión del hielo, para distintas disoluciones con concentración variable de etanol. Los datos que se presentan en la figura 4.12, han sido obtenidos a partir de la integral del pico de fusión del hielo en un estudio DSC.

En la misma región donde observábamos un máximo en la conductividad térmica, ahora observamos un ΔH menor al esperado. Teniendo presente la relación $\Delta H_f = \Delta U_f - P\Delta V_f$, vemos que este comportamiento anómalo es compatible con un menor cambio de volumen en la transición sólido-líquido. A concentraciones próximas a $x_{EtOH} = 0,025$, las moléculas de agua, por el efecto hidrofóbico, adoptan una estructura abierta en disolución cercana a la que se encuentra en el hielo, de ahí el menor cambio de volumen en la fusión.

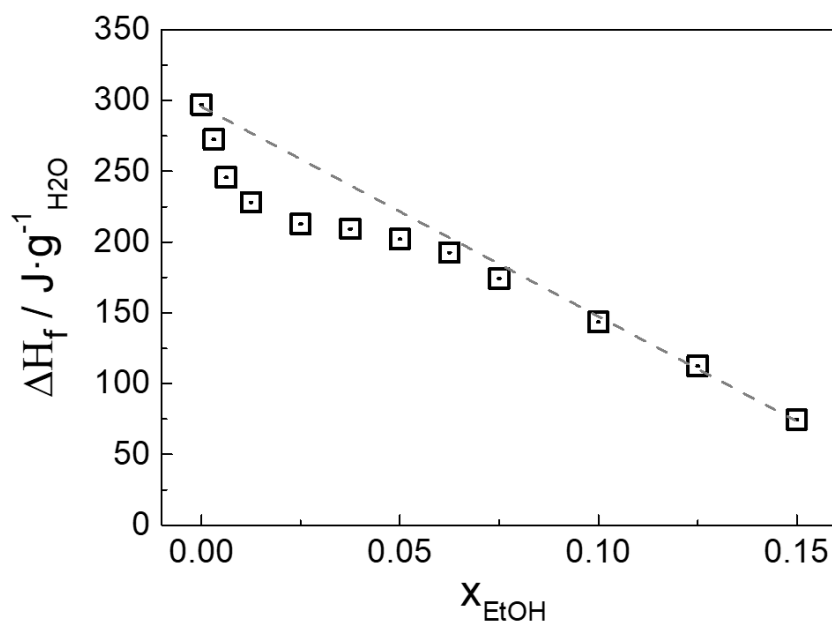


Figura 4.12: Entalpía de fusión del hielo en función de la fracción molar de etanol. Los valores de la entalpía están referidos a la cantidad de agua en disolución.

A esta anomalía en ΔH_f también puede contribuir un menor cambio de la energía interna en el cambio de fase (ΔU_f). Esta posibilidad se debe a que la presencia de moléculas de EtOH, pueden provocar un fortalecimiento de los enlaces de hidrógeno, reduciendo así el número de grados de libertad activos a temperatura ambiente. Este hecho provocaría una energía interna menor, más cercana a la que existe en estado sólido.

Esta hipótesis ha sido comprobada a partir de medidas de IR, realizadas por Carlos López Bueno, estudiante de doctorado del grupo CmCLab del CiQUS, indicando que la anomalía en ΔH_f se debe a ambos factores: un menor cambio de energía interna y un menor cambio de volumen (Publicación bajo revisión).

Nótese que el subíndice f, indica que las magnitudes están referidas al proceso de fusión y no al de hidratación como ocurría en el apartado (1.3).

4.2.3. Coeficiente de compresibilidad isoentrópico, K_S

Finalizamos el estudio de la hidratación de alcoholes, presentando los resultados obtenidos de la compresibilidad en varias disoluciones de etanol. Estos resultados han sido calculados a partir de los valores experimentales de densidad y velocidad del sonido (ecuación 4.1), los cuales se presentan en la figura 4.13.

En la figura 4.13.a observamos como a medida que aumenta la concentración de etanol, la densidad disminuye, como era de esperar debido a la menor densidad del etanol en comparación con el agua. En cambio, en la figura 4.13.b observamos un comportamiento anómalo de la velocidad del sonido, que se tratará de justificar junto a la compresibilidad.

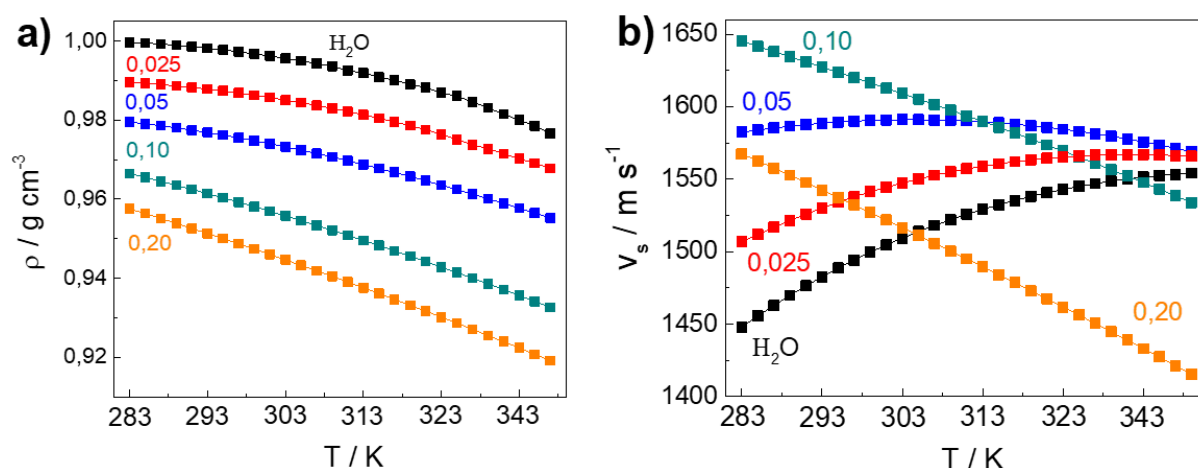


Figura 4.13: a) Densidad en función de la temperatura para distintas concentraciones de etanol. b) Velocidad del sonido en función de la temperatura para distintas concentraciones de etanol. En ambos gráficos, los valores en color se refieren a la fracción molar de etanol.

Aplicando la expresión (4.1) calculamos los valores de la compresibilidad isoentrópica, los cuales se presentan en la figura 4.14.

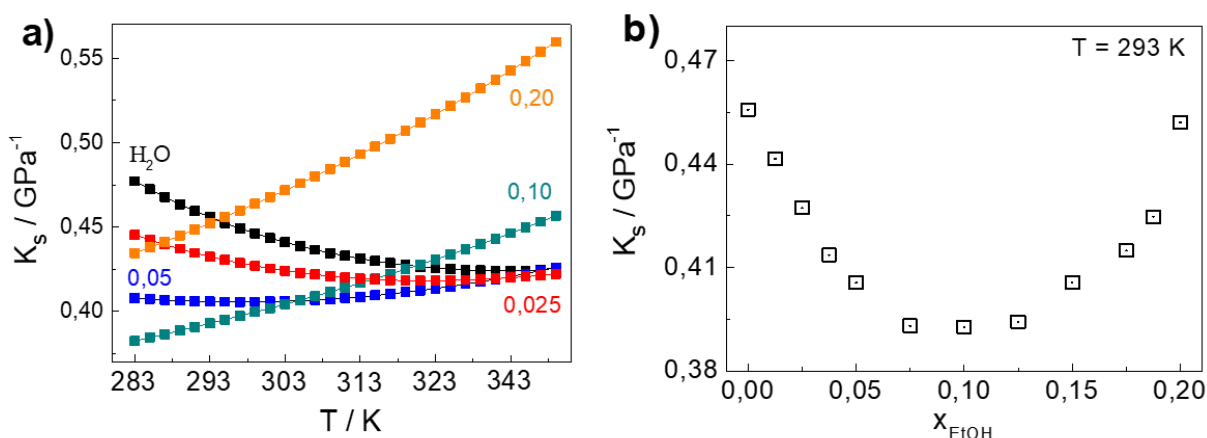


Figura 4.14: a) Compresibilidad en función de la temperatura para distintas concentraciones de etanol. Los valores en color se refieren a la fracción molar de etanol. b) Compresibilidad en función de la fracción molar de etanol a $T=293 \text{ K}$.

En la figura 4.5.a, vemos como partiendo del comportamiento del agua (apartado 1.2), a medida que aumenta la concentración de etanol se transita hacia el comportamiento esperado para un líquido molecular, donde la compresibilidad aumenta a medida que también lo hace la temperatura.

Si ahora nos fijamos en lo que ocurre a temperatura ambiente (figura 4.5.b), observamos un mínimo de la compresibilidad a $x_{\text{EtOH}} = 0.1$. Este mínimo nos indica la formación de una estructura dinámica de mayor rigidez a la existente en el agua pura, lo que explica a

su vez el máximo en la velocidad del sonido, debida a la mayor eficiencia de esta estructura en la transmisión de las ondas sonoras.

A partir de este estudio, hemos visto como la presencia en bajas concentraciones de alcoholes de cadena corta, no solo no debilitan la red de enlaces de hidrógeno del agua, si no que incluso llegan a reforzarla, permitiendo observar en un líquido, algo tan sorprendente como una conductividad térmica más alta que la del agua pura.

4.3. Estudio de las propiedades del agua superenfriada

Para finalizar el trabajo, presentaremos los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades del agua superenfriada. Este estudio se ha basado en medidas de conductividad térmica de una disolución formada por 73,6 % molar de agua, con nitrato de etilamonio (EAN) y metanosulfonato de trietilamonio (TEAMS) en relación molar 9:1.

La elección de estas sales, se basa en los resultados publicados por Zhao et al.²¹ En este artículo se muestra como los compuestos mencionados, sin alterar prácticamente la propiedades del agua, permiten evitar los centros de nucleación y superenfriar el agua a temperaturas inferiores a 140 K (figura 4.15).

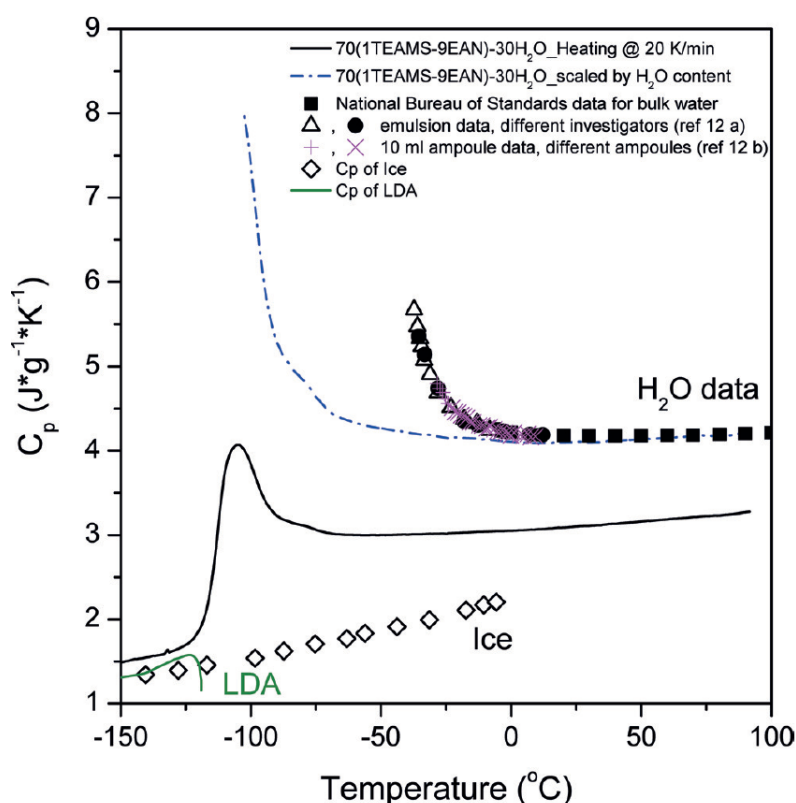


Figura 4.15: Calor específico a presión constante, en función de la temperatura, de la disolución EAN-TEAMS-H₂O con un 73,6 % molar de agua. Se incluyen también los valores del agua pura y los de la disolución rescalados a la cantidad de agua que contiene. Las medidas se han realizado enfriando el sistema a una velocidad de $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Fuente: Z. Zhao and C. A. Angell, Angewandte Chemie International Edition, 2016.²¹

En nuestro laboratorio, hemos tratado de reproducir este sistema, con el objetivo de medir su conductividad térmica, y poder ofrecer información sobre la transición líquido-líquido que se propone en el agua a bajas temperaturas. Mostramos en la figura 4.16 los resultados obtenidos.

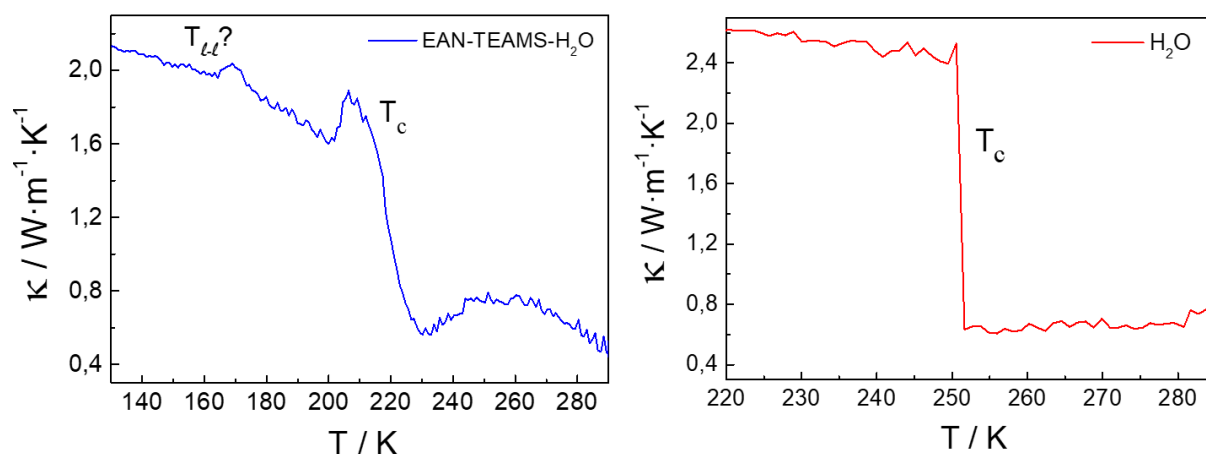


Figura 4.16: a) Conductividad térmica en función de la temperatura de la disolución EAN-TEAMS- H_2O , con un 73,6 % molar de agua y una relación molar EAN:TEAMS de 9:1. Las medidas se han realizado enfriando el sistema a una velocidad de $\approx 20 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$. b) Conductividad térmica del agua en función de la temperatura como comparación.

Como se puede observar, a pesar de enfriar el sistema a una velocidad de $20 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ o superior, no se ha conseguido evitar la formación de los centros de nucleación, produciéndose la formación de hielo a $\approx 220 \text{K}$. No obstante, a pesar de no conseguir evitar por completo la cristalización, a $T \approx 170 \text{K}$ se observa un pico en la conductividad térmica, que puede indicar una transición líquido-líquido de cierta cantidad de agua que se mantiene en estado líquido a esta temperatura. Además, la temperatura de esta posible transición coincide con la reportada por Zhao et al. en el estudio de este mismo sistema.

Estos resultados indican que el estudio debe repetirse, tratando de ajustar la concentración de las sales y/o la velocidad de enfriamiento, con el objetivo de evitar por completo la cristalización y poder así realizar medidas más precisas de la posible transición líquido-líquido.

5. Conclusiones

En este trabajo de fin de grado, a través de distintas técnicas experimentales, hemos estudiado el efecto que producen distintos solutos en la ordenación espacial de la moléculas de agua, permitiéndonos obtener nueva información sobre las interesantes propiedades de esta sustancia.

En primer lugar, hemos visto como el bromuro de tetrabutilfosfonio (TtBPBr) inducía una estructura tipo clatrato en disolución. Este resultado, indica que los clatratos no solo se restringen a sólidos cristalinos formados en condiciones de altas presiones y bajas temperaturas, si no que pueden existir en disolución, dando lugar a un nuevo tipo de líquidos que permiten la captura de solutos de pequeño tamaño. Esto, puede tener un gran número de aplicaciones, ya que es habitual que en los medios de reacción se generen ciertos agentes con efectos negativos en catalizadores, dispositivos de medida, etc.

Posteriormente, hemos estudiado el efecto hidrofóbico producido por alcoholes de cadena corta. En contra de lo que cabría esperar, estos alcoholes a concentraciones muy bajas no debilitan la red de enlaces de hidrógeno del agua, si no que favorecen una estructura con mayor eficiencia para la transmisión de energía. Los efectos observados en propiedades macroscópicas del medio, como la compresibilidad o la conductividad térmica, provocados por cantidades muy pequeñas de una molécula orgánica pueden estar íntimamente relacionados con procesos biológicos, de ahí la importancia de investigar este mecanismo. En el futuro, este estudio puede ampliarse a otras moléculas anfífilas para tratar de modelar como afecta la longitud y la geometría de la cadena alquílica en los efectos observados.

Finalmente, mediante medidas de conductividad térmica, se ha tratado de obtener información sobre la transición líquido-líquido que se propone en el agua a bajas temperaturas. Aunque en nuestros experimentos hemos enfriado el sistema a una alta velocidad ($\approx 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) y hemos utilizado la combinación de sales reportada por Zhao et al.,²¹ no hemos conseguido evitar por completo la cristalización, aunque si hemos observado un pequeño pico en la conductividad térmica a $T \approx 170\text{K}$. Estos resultados indican que debemos repetir el experimento tratando de optimizar la concentración de las sales y la velocidad de enfriamiento, para evitar por completo la cristalización y poder así realizar un estudio mucho más preciso.

Los motivos que han podido provocar que no consiguiésemos evitar por completo la cristalización son un mal ajuste de la concentración de las sales y un mal control de la velocidad de enfriamiento, especialmente este último. Enfriar el sistema a una velocidad tan alta implica utilizar un caudal de nitrógeno líquido muy alta, el cual no es fácil de controlar.

Conclusións

Neste traballo de fin de grao, por medio de distintas técnicas experimentais, estudamos o efecto que producen diferentes solutos na ordenación espacial das moléculas de auga, permitíndonos obter nova información sobre as interesantes propiedades desta substancia.

En primeiro lugar, vimos como o bromuro de tetrabutílfosonio (TtBPBr) inducía unha estrutura tipo clatrato en disolución. Este resultado indica que os clatratos non só se restrinxen a sólidos cristalinos formados en condicións de altas presións e baixas temperaturas, senón que poden existir en disolución, dando lugar a un novo tipo de líquidos que permiten a captura de solutos de pequeno tamaño. Isto pode ter un gran número de aplicacións, xa que é habitual que nos medios de reacción se xeren certos axentes con efectos negativos en catalizadores, dispositivos de medida, etc.

Posteriormente, estudamos o efecto hidrofóbico producido por alcois de cadea corta. En contra do que poderíamos esperar, estes alcois a concentracións moi baixas non debilitan a rede de enlaces de hidróxeno da auga, senón que favorecen unha estrutura con maior eficiencia para a transmisión de enerxía. O efecto observado en propiedades macroscópicas do medio, como a compresibilidade ou a conductividade térmica, provocado por cantidades moi pequenas dunha molécula orgánica, pode estar íntimamente relacionado con procesos biolóxicos, de aí a importancia de investigar este mecanismo. No futuro, este estudo pode ampliarse a outras moléculas anfifílicas para tratar de modelar como afecta a lonxitude e a xeometría da cadea alquílica nos efectos observados.

Finalmente, mediante medidas de conductividade térmica, tratouse de obter información sobre a transición líquido-líquido que se propón na auga a baixas temperaturas. A pesar de que nos nosos experimentos enfriamos o sistema a unha alta velocidade ($\approx 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) e utilizamos a combinación de sales reportada por Zhao et al.,²¹ non conseguimos evitar por completo a cristalización, aínda que si observamos un pequeno pico na conductividade térmica a $T \approx 170\text{K}$. Estes resultados indican que debemos repetir o experimento tratando de optimizar a concentración das sales e a velocidade de enfriamento, para evitar por completo a cristalización e poder así realizar un estudo moito máis preciso.

Conclusions

In this final project we studied the effect produced by different solutes in the spatial arrangement of water molecules through the application of distinct experimental methods, which allowed us to obtain new information about the interesting properties of this substance.

First, we observed how the tetrabutylphosphonium bromide (TtBPBr) induced a clathrate-like structure in solution. This result shows that the clathrate hydrates are not only formed as crystalline solids under high-pressure and high-temperature conditions, but they also exist in solution, resulting in a new type of liquids with the capacity to capture small solutes. This may have a large number of applications, as the generation of certain agents with negative effects on catalysts, measurement devices, etc., is usual in the reaction medium.

Then, we studied the hydrophobic effect produced by short-chain alcohols. Contrary to what it is expected, these alcohols at very low concentrations do not soften the hydrogen-bond network of water, but rather favor a structure with high heat transfer efficiency. The effect observed in the macroscopic properties of the medium, such as compressibility or thermal conductivity, caused by low concentrations of organic molecules, may be closely related to biological processes, hence the importance of researching this mechanism. In the future, this study can be extended to other amphiphile molecules to try to model how the length and the geometry of the alkyl chain affects the observed effects.

Finally, through thermal conductivity measurements, we tried to obtain information about the liquid-liquid transition which is proposed for water at low temperatures. Although in our experiments we supercooled the system ($\approx 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) and we used the combination of salts reported by Zhao et al.,²¹ we could not completely avoid the crystallization. However, despite that, we observed a small peak in thermal conductivity at $T \approx 170 \text{ K}$. These results show that we must repeat this experiment trying to optimize the concentration of salts and the cooling rate to completely avoid the crystallization, which will make it possible to carry out a much more precise study.

Bibliografía

- ¹ F. Franks, *Water: a matrix of life*. Royal Society of Chemistry, 2007.
- ² M. Chaplin, *Water Structure and Science*, 2020 (último acceso 12 de Junio de 2020). <http://www1.lsbu.ac.uk/water/>.
- ³ A. Soper, "The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa," *Chemical Physics*, vol. 258, pp. 121 – 137, 2000.
- ⁴ S. Woutersen and H. J. Bakker, "Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water," *Nature*, vol. 402, pp. 507–509, 1999.
- ⁵ S. Woutersen, U. Emmerichs, and H. J. Bakker, "Femtosecond Mid-IR pump-probe spectroscopy of liquid water: Evidence for a two-component structure," *Science*, vol. 278, pp. 658–660, 1997.
- ⁶ S. Woutersen, B. Ensing, M. Hilbers, Z. Zhao, and C. A. Angell, "A liquid-liquid transition in supercooled aqueous solution related to the HDA-LDA transition," *Science*, vol. 359, pp. 1127–1131, 2018.
- ⁷ G. Kell, "Precise representation of volume properties of water at one atmosphere," *Journal of Chemical and Engineering data*, vol. 12, pp. 66–69, 1967.
- ⁸ J. A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, vol. 15. McGraw-Hill New York, 1992.
- ⁹ P. W. Atkins, J. De Paula, and J. Keeler, *Physical chemistry*. Oxford University Press, 2018.
- ¹⁰ K. Dill and S. Bromberg, *Molecular driving forces: statistical thermodynamics in biology, chemistry, physics, and nanoscience*. Garland Science, 2012.
- ¹¹ L. Pauling, *General chemistry*. Courier Corporation, 1988.
- ¹² R. C. Dougherty and L. N. Howard, "Equilibrium structural model of liquid water: evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, pp. 7379–7393, 1998.
- ¹³ G. Kell, "Thermodynamic and transport properties of fluid water," in *The Physics and Physical Chemistry of Water*, pp. 363–412, Springer, 1972.
- ¹⁴ C. P. Kelly, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Aqueous solvation free energies of ions and ion- water clusters based on an accurate value for the absolute aqueous solvation free energy of the proton," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 16066–16081, 2006.
- ¹⁵ H. S. Frank and M. W. Evans, "Free volume and entropy in condensed systems III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 13, pp. 507–532, 1945.
- ¹⁶ Y. Rezus and H. Bakker, "Observation of immobilized water molecules around hydrop-

- hobic groups,” *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 148301, 2007.
- ¹⁷ P. W. Snyder, J. Mecinović, D. T. Moustakas, S. W. Thomas, M. Harder, E. T. Mack, M. R. Lockett, A. Héroux, W. Sherman, and G. M. Whitesides, “Mechanism of the hydrophobic effect in the biomolecular recognition of arylsulfonamides by carbonic anhydrase,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, pp. 17889–17894, 2011.
- ¹⁸ E. D. Sloan, “Fundamental principles and applications of natural gas hydrates,” *Nature*, vol. 426, pp. 353–359, 2003.
- ¹⁹ P. S. Prasad and B. S. Kiran, “Clathrate hydrates of greenhouse gases in the presence of natural amino acids: storage, transportation and separation applications,” *Scientific Reports*, vol. 8, pp. 1–10, 2018.
- ²⁰ T. Suginaka, H. Sakamoto, K. Iino, S. Takeya, M. Nakajima, and R. Ohmura, “Thermodynamic properties of ionic semiclathrate hydrate formed with tetrabutylphosphonium bromide,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 317, pp. 25–28, 2012.
- ²¹ Z. Zhao and C. A. Angell, “Apparent first-order liquid–liquid transition with pre-transition density anomaly, in water-rich ideal solutions,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, pp. 2474–2477, 2016.
- ²² C. López-Bueno, D. Bugallo, V. Leborán, and F. Rivadulla, “Sub- μ l measurements of the thermal conductivity and heat capacity of liquids,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 7277–7281, 2018.
- ²³ D. G. Cahill, “Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 61, pp. 802–808, 1990.
- ²⁴ H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, “Conduction of heat in solids,” *Oxford: Clarendon Press*, 1959, 2nd ed., 1959.
- ²⁵ F. Chen, J. Shulman, Y. Xue, C. Chu, and G. S. Nolas, “Thermal conductivity measurement under hydrostatic pressure using the 3ω method,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, pp. 4578–4584, 2004.
- ²⁶ T. J. Fortin, A. Laesecke, M. Freund, and S. Outcalt, “Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 57, pp. 276–285, 2013.
- ²⁷ P. Patnaik, *Dean’s analytical chemistry handbook*. McGraw-Hill, 2004.
- ²⁸ P. K. Verma, A. Kundu, M. S. Puretz, C. Dhoonmoon, O. S. Chegwidan, C. H. Londergan, and M. Cho, “The bend+ libration combination band is an intrinsic, collective, and strongly solute-dependent reporter on the hydrogen bonding network of liquid water,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 122, pp. 2587–2599, 2017.
- ²⁹ G. E. Ewing, M. Foster, W. Cantrell, and V. Sadtschenko, “Thin film water on insulator surfaces,” in *Water in confining geometries*, pp. 179–211, Springer, 2003.

-
- ³⁰ J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, and P. Roy, “Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, p. 184509, 2005.